UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

and 138 September 1954 Heft 2

Nov 4 '54

KOLLOID ZEITSCHRIFT

EITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
rgan für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von
F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN
Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

stituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien
ross, B., Relaxationsabsorption und Resonanzabsorption (mit 1 Abb.) 65

rom the Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun, Indien
arayanamurti, D. and Jagdip Singh Sodhi, Rheology of Adhesives [Part II] (With 11 figures) 68

us dem Physikalischen Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken
chulz, A. K., Über die Kunststoffe als unterkühlte Flüssigkeiten (mit 13 Abb.) . . 75

us dem Ospedale Maggiore Triest, Italien
och, C., Feinbau und Entstehungsweise von Kristallstrukturen in getrockneten Tropfen hochmolekularsalzhaltiger Flüssigkeiten (mit 11 Abb.) 81

us den Chemical Laboratories, University of Allahabad, Indien
ewari, S. N. und S. Ghosh, Über die Eigenschaften hydratisierten Chromoxydes. Teil V [Konduktometrische Untersuchung der Fällung] (mit 1 Abb.) 87

Aus dem Chemical Examiners Research Laboratory, Agra Indien
Tewari, S. N., Über die Eigenschaften hydratisierten Zinkoxydes. Teil I. [Fällung des Oxydes unter verschiedenen Bedingungen] 89

Aus dem Department of Chemistry, University of Allahabad, Indien
Tewari, S. N. und S. Ghosh, Über die amphotere Natur hydratisierten Aluminiumoxydes und die Bestimmung seines isoelektrischen Punktes 93

Aus der Coloristischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer A. G. Leverkusen
Breitner, H. J. O., Über optische Messungen an automatischen kontinuierlichen Verdünnungsreihen (mit 11 Abb.) 95

Aus der Association pour les Études Texturales, Brüssel, Belgien
Ruston, W. R. und F. Halla, Sedimentvolumina von polydispersem Schiefer (mit 11 Abb.) 99

Fortsetzung 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Haase, R., Über den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung 105

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus den Laboratorien für Polarisations-Mikroskopie, Bremen

Pfeiffer, H. H., Relaxation der Doppelbrechung an mikrurgisch gedehnten Protoplasmafäden (mit 1 Abb.) 107

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheimbolanden

Wolf, K. L. und R. Wolff, Über das Verhalten von Sedimenten gegen Temperaturänderungen (mit 2 Abb.) 108

Tagungsberichte

v. Eichborn, J. L. (Göttingen), Bericht über die 4. Tagung Steine und Erden in Aachen 29. und 30. 4. 54 109

Wissenschaftlich-technische Sammelberichte

Moll, W. L. H. (Berlin), Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption [Pulver, poröse Stoffe u. a. kolloide Systeme] 114

Bücherbesprechungen 123

Referate 123

Berichtigungen

v. Antropoff, A. (Bonn), Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken [Teil VI, Kolloid-Z. **137**, 105 (1954)] [Teil VII, Kolloid-Z. **137**, 108 (1954)] 128

Jebsen-Marwedel, H. (Aachen), „Dynaktive" Flüssigkeitspaare [Kolloid-Z. **137**, 118 (1954)] 128

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge und wissenschaftliche Kurzberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstraße 14,** Tagungsberichte, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. Joachim Stauff, Bad Soden/Ts., Waldstraße 25 a,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstraße 21** erbeten.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

nd 138 | September 1954 | Heft 2

Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, Brasilien

Relaxationsabsorption und Resonanzabsorption

Von B. Gross

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 25. Juni 1954)

Die Nachwirkungsfunktion

Bei der Diskussion der dielektrischen und skoelastischen Relaxationsabsorption rden im allgemeinen die Schwingungsgenschaften des relaxierenden Systems cht berücksichtigt. Man betrachtet nur ei Arten von Kräften: die rücktreibende raft, welche das System elastisch an eine uhelage bindet, und die Reibungskraft, lche die Ausschläge dämpft. Ein Mechasmus, der diesen Kräften unterliegt, erot beim Anlegen einer äußeren Einheitsaft (Einheitsspannung) einen Ausschlag trom), der durch

$$\varphi(t) = \beta\, e^{-t/\tau} \qquad [1]$$

geben ist. Man hat gegen die auf einer lchen Funktion aufgebauten Relaxationseorie den Vorwurf erhoben, daß sie im renzfall extrem hoher Frequenzen einen cht verschwindenden konstanten Enerverlust ergibt, daß also selbst ein Relaionsmechanismus mit großer Relaxaonszeit sich noch im Kurzwellengebiet berkbar machen müsse und die Theorie her grundsätzlich falsch sei (1). Nun weiß an natürlich, daß beim Übergang zu trem hohen Frequenzen schließlich Trägitsglieder zu berücksichtigen sind und e Theorie abzuändern ist; man nimmt er an, daß das Frequenzintervall, in dem es notwendig wird, so weit über dem der lichen Relaxationsabsorption liegt, daß ide Gebiete getrennt betrachtet werden nnen und der Hochfrequenzmechanisus keinen merkbaren Einfluß mehr auf der ederfrequenzseite hat. Man kann aber türlich auch beide Erscheinungen zummenfassen im Rahmen einer formalen eorie, um so ein einheitlicheres Bild zu winnen. Bereits Fröhlich (2) hat in esem Sinn die Resonanzabsorption distiert und mit Zufügung einer Trägheitsaft eine Nachwirkungsfunktion

$$\varphi(t) = \beta\, e^{-t/\tau} \sin(\omega t - \psi) \qquad [2]$$

benützt. Die übliche Theorie der Relaxation würde also hiernach im wesentlichen das Verhalten eines schwingungsfähigen Systems weit unterhalb der Resonanzstelle beschreiben. Nun ist aber bisher noch gar keine einwandfreie Bestätigung des Auftretens von Resonanzabsorption bei charakteristischen Relaxationssystemen gefunden worden. Uns erscheint auch von vornherein recht unwahrscheinlich, daß Systeme mit so ausgesprochen aperiodischen Eigenschaften, wie es absorbierende Dielektrika und viskoelastische Substanzen sind, bei hohen Frequenzen plötzlich Schwingungseigenschaften zeigen sollen. Wir wollen natürlich nicht ausschließen, daß es neben den die Relaxationsdispersion bedingenden Mechanismen noch andere gibt, welche Resonanzverhalten etwa im optischen Gebiet zeigen. Die relaxierenden Elementarsysteme müssen natürlich eine gewisse Trägkeit besitzen, welche sich im Hochfrequenzgebiet bemerkbar machen muß. Aber diese Systeme sind sicher überkritisch gedämpft. Statt der periodischen Lösung von Gl. [2] wird man also eine aperiodische erwarten.

Für Dielektrika bedeutet $\varphi(t)$ den Strom $i(t)$, welcher durch Einschalten einer Einheitsspannung an das vorher ruhende System erzeugt wird; im Fall der Viskoelastizität ist $\varphi(t)$ gleich der nach Anlegen einer mechanischen Spannung vom Einheitswert sich einstellenden Verformungsgeschwindigkeit da/dt. Bei Berücksichtigung von Trägheitsgliedern können sich offenbar weder $i(t)$ noch da/dt sprunghaft ändern. Also muß man verlangen

$$\varphi(0) = 0. \qquad [3a]$$

Da die Nachwirkung für gedämpfte Systeme nach hinreichend langer Zeit abgeklungen sein muß, muß auch

$$\varphi(\infty) = 0 \qquad [3b]$$

sein. Einführung eines Trägheitsgliedes in

der Gleichung für den Elementarmechanismus ergibt also die Nachwirkungsfunktion

$$\varphi(t) = 2\beta\, e^{-t/\tau}\ \mathrm{Sinh}\, t/\sigma. \qquad [4]$$

Wir bemerken, daß Rechnungen in ähnlichem Sinn außer von Sack auch von J. Rocard (3) im Anschluß an Modellvorstellungen ausgeführt worden sind. Man kann jedoch auch ohne Modell eine Verallgemeinerung der üblichen Relaxationstheorie in ganz elementarer Weise erhalten. Ausgehend von Gl. (4) ist dies mit Hilfe des Superpositionsprinzips möglich.

Gl. (4) ergibt umgeschrieben

$$\varphi(t) = \beta\,(e^{-t/\tau_1} - e^{-t/\tau_2}), \qquad [5]$$

wobei $1/\tau_1 = 1/\tau - 1/\sigma$ und $1/\tau_2 = 1/\tau + 1/\sigma$ ist. Die neue Theorie soll mit der früheren im Gebiet der Relaxationsdispersion zusammenfallen. Gleichung [4] wird aber mit Gl. [1] abgesehen von der Umgebung des Ursprungs identisch, wenn wir fordern

$$\tau_2 \ll \tau_1 \qquad [6]$$

Dies bedeutet physikalisch, daß die durch die Einführung des Trägheitsgliedes bedingte Korrektur klein ist. Neben der Dämpfungs- und der Federkraft fällt also die Trägheitskraft im allgemeinen nicht ins Gewicht. Die Theorie bleibt in der alten Form gültig für Zeiten, die groß gegen τ_2, oder Frequenzen, die klein gegen $1/\tau_2$ sind. Dies bestätigt die eingangs geäußerte Ansicht, daß die Trägheitskorrektur unwesentlich ist, sofern man sich nur von zu hohen Frequenzen fernhält. Wir müssen aber ausdrücklich vormerken, daß wir uns hier auf den Einzelmechanismus beziehen. Wie in Abschnitt III gezeigt wird, ändern sich die Verhältnisse wesentlich, wenn ein ganzes Spektrum von Relaxationszeiten vorliegt.

II. Die Dielektrizitätskonstante

Wir wollen nunmehr Gl. [5] für die Berechnung des Verlaufs der Dielektrizitätskonstante zugrunde legen. Dann gibt also $\varphi(t)$ den Einschaltstrom. Die DK berechnet sich dann mit Hilfe des Superpositionsprinzips (4)

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \varphi(t)\, e^{i\omega t}\, dt \qquad [7]$$

oder ausgeführt

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \beta\left(\frac{\tau_1}{1 - i\omega\tau_1} - \frac{\tau_2}{1 - i\omega\tau_2}\right). \qquad [8]$$

Hierbei ist ε_∞ der Wert von $\varepsilon(\omega)$ für $\omega = \infty$, also die Hochfrequenz-DK. Indem wir $\omega \to 0$ gehen lassen, erhalten wir für die Konstante β den Wert

$$\beta = \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{\tau_1 - \tau_2}. \qquad [9]$$

ε_o ist die statische DK, also der Wert vo $\varepsilon(\omega)$ für $\omega = 0$. Zerlegt man in Rea und Imaginärteil und schreibt

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\,\varepsilon'' \qquad [10]$$

so wird

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_o - \varepsilon_\infty}{\tau_1 - \tau_2}\left(\frac{\tau_1}{1 + \omega^2\tau_1^2} - \frac{\tau_2}{1 + \omega^2\tau_2^2}\right) \qquad [11a]$$

und

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_o - \varepsilon_\infty)\,\frac{\omega(\tau_1 + \tau_2)}{(1 + \omega^2\tau_1^2)(1 + \omega^2\tau_2^2)}. \qquad [11b]$$

Die Diskussion soll nunmehr unter Zu grundelegung von Gl. [6] ausgeführt wer den. Die Rechnungen sind einfach, di Resultate sind schematisch in Abb. 1 dar gestellt. Bemerkenswert ist vor allem, da die Berücksichtigung der Trägkeitskräft sich überhaupt nur durch einen Bestand teil bemerkbar macht, dessen Amplitud im wesentlichen durch τ_2/τ_1 gegeben is also sehr klein ist. Die möglichen Abwe chungen von der üblichen Relaxation

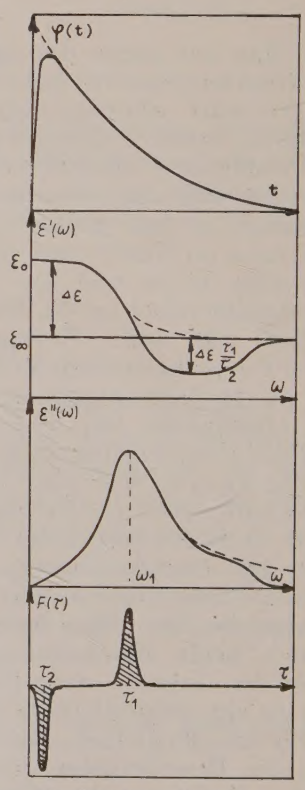


Abb. 1. a) Nachwirkungsfunktion, b) Verlauf de Realteils der DK, c) Verlauf des Imaginärteils der DK d) Relaxationsspektrum (bei getrennten Dispersions gebieten)

eorie sind also selbst im Hochfrequenz-
biet klein. Dies erklärt wohl, warum ein
ıtsprechendes Verhalten bisher experimen-
ll nicht einwandfrei festgestellt wurde.
an sieht ferner, daß in der Umgebung der
equenz $\omega_2 = 1/\tau_2$ das System Eigen-
haften annimmt, die gar nicht mehr
nem kapazitiven Verhalten entsprechen,
ndern sonst nur bei induktiven Syste-
en gefunden werden, nämlich eine Zu-
hme der DK mit der Frequenz. Um
nen solchen Effekt im Hochfrequenzge-
et mit Sicherheit messen zu können,
üssen natürlich die Residua der bei der
essung verwendeten Schaltelemente, be-
nders ihre Induktivität, genau be-
nnt sein. Der Verlustfaktor zeigt bei dem
er vorausgesetzten monochromatischen
rgang einen Verlauf, der unterhalb dem
n der Debyeschen Theorie vorausge-
gten liegt, die Kurve kann also schmäler
rden, als der einfachen Exponential-
nktion entspricht. Hierauf wurde bereits
n F. H. Müller (5) hingewiesen. Ein
eites Maximum des Verlustfaktors im
chfrequenzgebiet zeigt sich nicht.

Der Energieverlust selbst ist durch $\omega\varepsilon''$
geben. Er verschwindet also für sehr
eine und sehr große Frequenzen. Gleich-
om- und Hochfrequenzverluste sind
ide gleich 0. Dies ist eine Konsequenz der
dingungen von Gl. [3]. Der Sacksche
nwand entfällt also nunmehr.

I. Die Verteilungsfunktion

Es ist noch interessant, die Verhältnisse
ch bei Vorliegen eines kontinuierlichen
laxationsspektrums kurz zu diskutieren.
n Stelle von Gl. [5] tritt dann

$$\varphi(t) = \int_0^\infty f(\tau)\, e^{-t/\tau}\, d\tau - \int_0^\infty g(\tau)\, e^{-t/\tau}\, d\tau, \quad [12a]$$

bei jedoch die beiden Funktionen $f(\tau)$
d $g(\tau)$ nicht völlig unabhängig voneinander sind. Zunächst besteht wegen Gl. [1] die Beziehung

$$\int_0^\infty f(\tau)\, d\tau = \int_0^\infty g(\tau)\, d\tau = k; \quad [12b]$$

st ein Normalisierungsfaktor. Die weitere
ziehung zwischen beiden Funktionen er-
t sich aus der Beziehung zwischen τ_1
d τ_2; hierauf kann jedoch an dieser Stelle
ht weiter eingegangen werden. Man
ht, daß $f(\tau)/k$ das eigentliche Relaxa-
nsspektrum darstellt; neben dieses tritt
nmehr noch die Funktion $g(\tau)/k$. Beides
d positive Funktionen, man muß also
nunmehr eigentlich von zwei Spektren reden. Man kann natürlich auch formal Gl. [12a] mit Einführung einer einzigen Funktion $F(\tau)$ in die Form bringen

$$\varphi(t) = \int_0^\infty F(\tau)\, e^{-t/\tau}\, d\tau \quad [13a]$$

mit

$$F(\tau) = f(\tau) - g(\tau). \quad [13b]$$

Nunmehr muß man jedoch zulassen, daß $F(\tau)$ auch negative Werte annehmen kann. Bei der üblichen Darstellung wird gerade von Gl. [13a] Gebrauch gemacht. Dies zeigt, daß man im Hinblick auf die Möglichkeit des Einflusses von Trägheitskräften doch recht vorsichtig verfahren muß. Man wird zunächst $F(\tau)$ bestimmen und hierbei im Gegensatz zu einer vielfach vertretenen Ansicht (6) auch negative Werte zulassen, um den Versuchsergebnissen nicht Gewalt anzutun. In einem zweiten Schritt folgt dann die Aufspaltung von $F(\tau)$ in die eigentlichen Spektren $f(\tau)$ und $g(\tau)$. Dies wird im allgemeinen nur mit Hilfe von Modellvorstellungen möglich sein. In Spezialfällen kommt man auch ohne solche aus, etwa wenn man allen entkoppelten Einzelmechanismen dieselbe träge Masse oder dieselbe elastische Bindung zuschreiben kann oder wenn man Grund zu der Annahme hat, daß sich die beiden Spektren nicht überdecken.

Man mag auf Grund von Gl. [6] geneigt sein, zu erwarten, daß die Gebiete der beiden Spektren stets getrennt sind. Dies ist jedoch keineswegs so. Gl. [6] sagt ja nur aus, daß für jedes einzelne Elementarsystem die beiden „Dispersions"gebiete weit auseinander liegen. Bei Vorliegen einer recht weit verschmierten Verteilung der Zeitkonstanten dieser Einzelmechanismen kann es aber wohl so sein, daß das Gebiet der „Relaxationsdispersion" der einen sich bis in das Gebiet der „Trägheitsdispersion" der anderen erstreckt. Somit können Abweichungen vom normalen Verhalten selbst bei mittleren Frequenzen auftreten.

Alle obigen Betrachtungen gelten im wesentlichen unverändert auch für die viskoelastische Relaxation. Hier haben nun Catsiff und Tobolsky (7) kürzlich Anomalien gefunden, welche sich im Rahmen der üblichen Relaxationstheorie grundsätzlich nicht deuten lassen. Die Verfasser lassen offen, daß die an sich kleinen Abweichungen auf Versuchsfehler oder Unzulänglichkeit der benutzten Analysen-

methoden (vor allem der Temperaturreduktion) zurückgehen. Sind die Anomalien jedoch reell, so sieht man nunmehr sofort, daß sie eindeutig auf das Vorkommen negativer Werte der Verteilungsfunktion hinweisen. Wenn nämlich wegen des Vorkommens von Trägheitsgliedern die Verteilungsfunktion hier negativ wird, dann läßt Gl. [5] der Arbeit von Catsiff und Tobolsky auch negative Werte der Funktion $\Delta E(\omega)$ zu; damit kann die Relaxationsfunktion („Experimental stress relaxations modulus" in der Terminologie der erwähnten Autoren) höher zu liegen kommen als der dynamische Elastizitätsmodul („experimental dynamic modulus").

Zusammenfassung

Es wird eine einfache Erweiterung der Theorie der Relaxationsabsorption diskutiert, welche neben elastischen und Reibungskräften auch Trägheitsglieder rücksichtigt. Hierbei wird angenommen, daß das xierende System überkritisch gedämpft ist.

Literatur

1) Sack, R., Diskussionsbemerkungen in „Das laxationsverhalten der Materie" (Darmstadt 1953) S

2) Fröhlich, H., Theory of Dielectrics (Ox 1949), S. 99f.; H. Müller und Chr. Schmelzer, gebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. S. 360, 401 (1951).

3) Rocard, M. J., J. Physique **4**, 247 (1933).

4) Gross, B., Phys. Rev. **59**, 748 (1941); H. Fr lich, loc. cit.

5) Müller, H., in „Das Relaxationsverhalten Materie", S. 85.

6) Roesler, F. C, und J. R. A. Pearson, P Inst. Phys. Soc. B. **67**, 338 (1954).

7) Catsiff, E. und A. V. Tobolsky, J. Appl. Ph **25**, 145 (1954).

From the Composite Wood Branch, Forest Research Institute, Dehra Dun, Indien

Rheology of Adhesives

Part II*)

By D. Narayanamurti and Jagdip Singh Sodhi

With 11 figures

(Eingegangen am 4. Mai 19

In a previous paper (Narayanamurti and Handa 1954) the rheology of casein-sodium hydroxide and a commercial resorcinolformaldehyde adhesive system was considered. This part deals with the rheology of casein glues, including irreversible types as used in the wood working and plywood industries and the influence of various factors, like purity of the casein, addition of various chemicals, preservative treatment, etc.

The same torsion viscometer as employed in the previous investigation was used for these studies.

Materials employed

Commercial samples of casein of the following composition were used in this work:

Type of casein	Nitrogen %	Fat %	Ash %	Moisture %
Refined casein	15.00	2.29	4.74	6.73
First grade casein	14.04	3.15	5.56	7.10
Lactic casein	13.28	3.13	5.13	7.00
Ordinary casein	14.41	1.20	5.72	7.26

For some of the studies de-ashed and de-fatted casein was employed. For removal of fat, the casein was extracted with ether in a Soxhlet apparatus exhaustion. For de-ashing the casein, an electrodial was constructed from perspex sheeting, which was s lar to the diffusion cell designed by Narayanamu et al. (1950, 1953), cellophane membranes being emp ed. The anode consisted of carbon rods and co wire gauze was used for the cathode. The casein t electrodialysed was suspended in dilute acetic a (vide Elder and Easton 1934) and placed in middle cell. Distilled water was continuously circul through the two outer cells. A potential differenc 15—16 volts was employed and the current flowing never above 7 milliamps. The electrodialysis was co nued till the conductivity of the liquid in the middle approached that of the distilled water.

The formulae used in this study were: the cau soda formula, the lime caustic soda formula, the l fluoride formula, the lime borax formula and l phosphate formula (vide Narayanamurti et al 19 Generally all the constituents were kept in an air t mostat for an hour or two before mixing.

The chemicals used were of laboratory reag quality. For studying the influence of the nature of adhesive/adherend interface, the following specie wood covering a wide range of density were employ Holoptelea integrifolia (0.570)*), Artocar integrifolia (0.701), Acacia catechu (0.8 Diospyros melanoxylon (0.899), Pterocar marsupium (0.802), Anogeissus latifolia (0.9 Terminalia bialata (0.901) and compregnated w (1.327). In addition, the influence of various pre vative treatments to wood, viz. borax, boric a

*) Extracted from the M. Sc. thesis of Jagdip Singh Sodhi.

*) The specific gravity of the wood specimen u is given within the brackets.

)per naphthenate, creosote, pentachlorophenol and ium pentachlorophenate was also investigated.

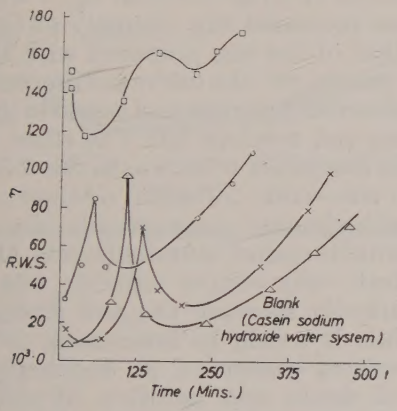
ethod of carrying out the experiments

The method of carrying out the measurements was same as in Part I. (vide Narayanamurti and nda 1954). For measurements at higher tempera-es, the glue container of the viscometer was placed in louble jacketed metal vessel through which water m a thermostatically controlled bath was circulated means of a pump. Evaporation and oxidation effects re minimized by covering the glue with a thin layer paraffin.

esults and discussion

fluence of the formula employed

In part I, the caustic soda formula only as employed. The present results (fig. 1) ere similar to those reported therein, that the viscosity-time curve could be vided into five parts. The ash content as found to have a marked effect. With



g. 1. Effect of grain size and ash content on the viscosity of casein glue (caustic soda formula)

creasing ash content increase in viscosity id yield values and decreased working e were noticed. The grain size of the sein employed was also found to have an fect on the viscosity-time curve. With the ne caustic soda formula (fig. 2) the first vo parts of the curve were missing (the ues were viscous to start with), i.e. the pening of the folded polypeptide chains of heromolecules to give a chain structure hich results in high viscosity has been mpleted during the preparation of the

*) Babru and Joly (Faraday Society Discussion on hysical Chemistry of Proteins', 1953) on the other nd believe that the transformation of globular pro-ns to fibrous proteins is due to the end to end aggre-tion of protein molecules that remain globular. stbury, Neurath and Naismith caution against is view.

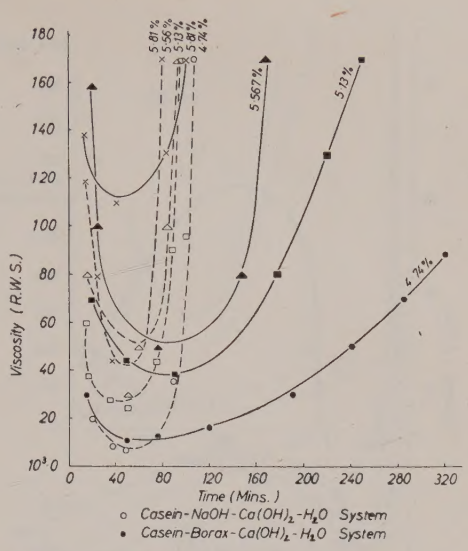


Fig. 2. Effect of ash content on the viscosity of casein glues (lime-borax and lime-caustic soda formulae)

glue and the viscosity readings were taken at the point when the conversion of the corpuscular molecules to chains was at its peak*). Yield values were found to increase with time after 80 minutes and with increasing ash content the yield value increased. The lime borax formula (fig. 2) was similar but had a shorter working life.

The lime fluoride formula (fig. 3) differed in its rheological behaviour from the above; there is a fall in viscosity after about 300 minutes which is not noticed in the other cases. With the lime trisodium phosphate formula (fig. 3) also a different behaviour resembling the data of Higgins and Plomley (1950) was noticed. Initially the glue is characterised by high viscosity which falls to a low value in about 60 minutes and then shows a slight increase.

Effect of temperature and protein concentration.

These were studied only with the caustic soda formula. As can be seen from fig. 4, initially the viscosity of the system at 33° C is higher than at 23° C. Later, however, a comparatively faster increase in viscosity with time is noticed at 23° C and the maximum, which is lower, occurs at an earlier period. The third part of the curve is almost parallel, but the last stage is greatly affected by temperature, the system setting faster at 33° C then at 23° C; with higher temperatures viz. 45°, 53°, 65°, 75° and 85° C the viscosity shows a steady increase, the maximum and minimum in the curve being missing

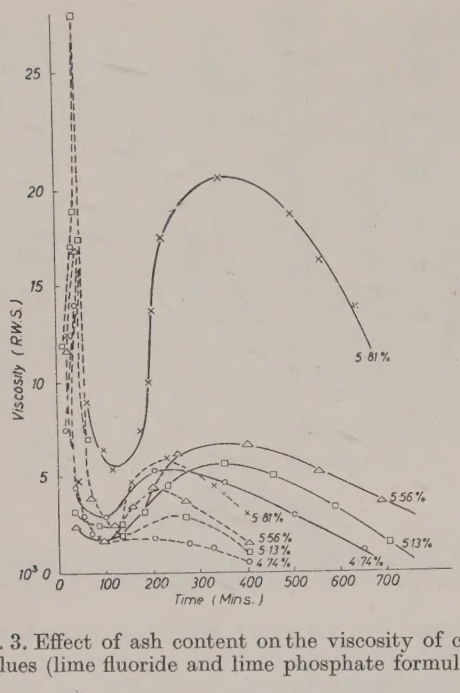


Fig. 3. Effect of ash content on the viscosity of casein glues (lime fluoride and lime phosphate formulae)

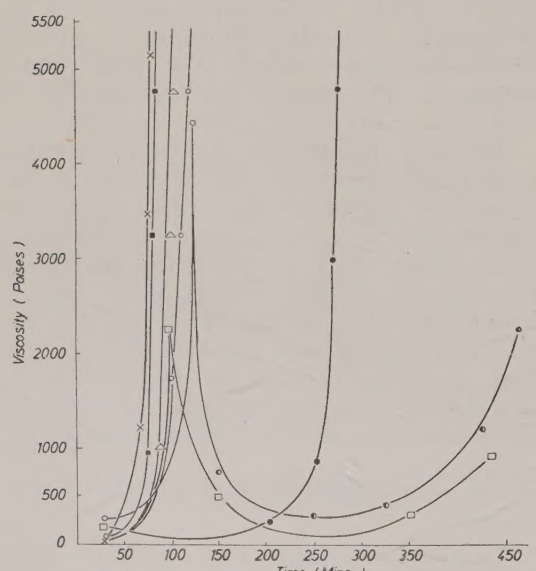


Fig. 4. Influence of temperature on the viscosity of casein glue (caustic soda formula)

altogether, i.e., the viscosity of the system at the start is low, and the setting time is less at higher temperature. Presumably higher temperatures hasten the unfolding of the spheromolecules and the reticulation speed of the small chains to gelation. (Due to possible creation or availability of more reaction sites, and due to increased movements of molecules the interchain linking of molecular segments is encouraged.

The effect of protein concentration was similar to that observed in the earlier study.

Effect of de-ashing and de-fatting of casein

For these studies either electrodialysed or ether extracted or electrodialysed and ether extracted casein was used. The caustic soda formula was used. The results are represented in figs. 5 and 6. As can be seen, de-ashing reduces the viscosity of the glue considerably and all caseins are more or less similar in behaviour and when the caseins are de-fatted and de-ashed there is almost no difference between the different caseins and the first maxima fail at the temperature of the experiment (33° C). These results show the great role played by ash in the viscosity of casein glues. The influence of addition of various foreign substances (4%) is shown in fig. 7 while all of them increased the viscosity of the glue over that of the one prepared with the de-ashed casein, yet the curve is different from that obtained from natural casein in that the maxima and minima fail. The effect of the various chemicals tried was in the following order: zinc-oxide > sodium oxalate > magnesium carbonate > copper chloride > barium peroxide cashew-nut shell liquid. Of these chemicals only copper chloride was found to markedly increase the wet strength of the glue. It would be interesting to study fractionated caseins (α, β), dephosphorylation of casein and addition of ash from natural casein to de-ashed casein. The interaction of various cations (especially zinc, copper and mercury) anions and neutral molecules with proteins has formed the subject of recent studies (vide Edsall Cohn, Klotz and others, Faraday Society Discussion, 1953) and more detailed studies at different hydrogen ion concentrations etc. with proteins used in adhesive work may throw more light on the question as the unfolding and creation of active sites may vary with p_H.

Effect of aldehydes

Formaldehyde, as is well known, is used as a hardening agent for proteins and has been used in the formulation of various protein adhesives developed in this laboratory (vide Narayanamurti et al.). The mechanism of action of formaldehyde has been studied by several workers. (Pinner

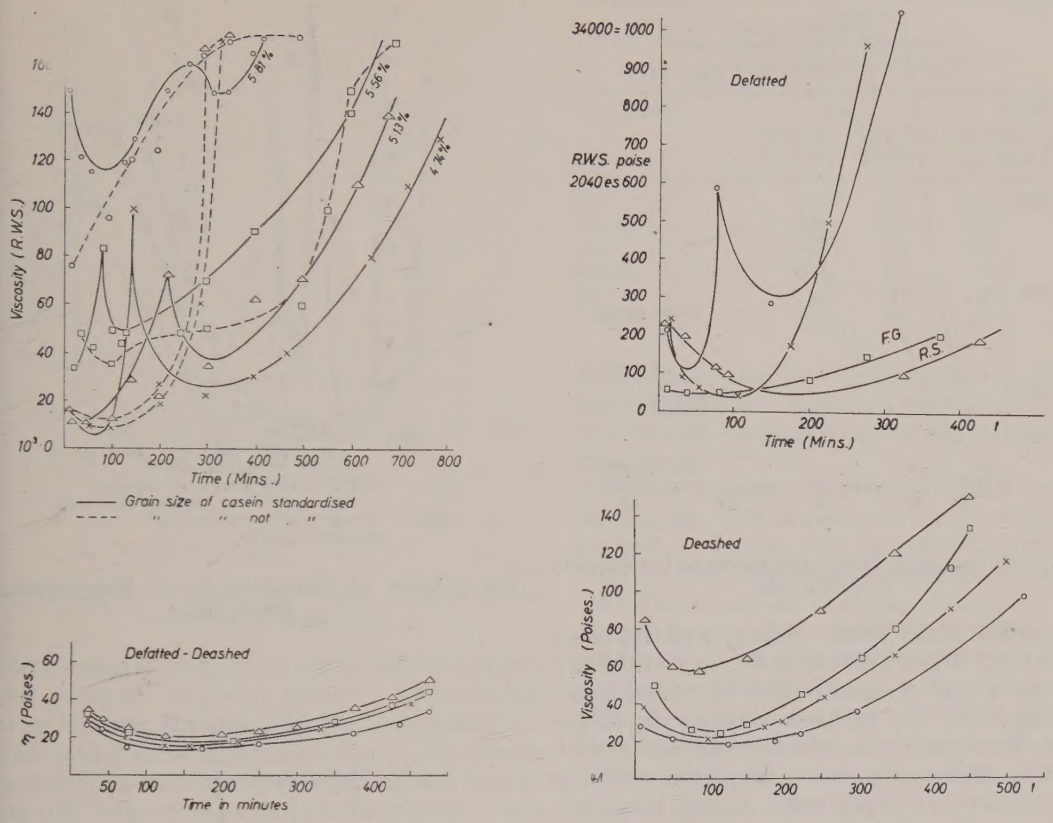


Fig. 5. Effect of de-fatting, de-ashing and de-fatting plus de-ashing on the viscosity of casein glue

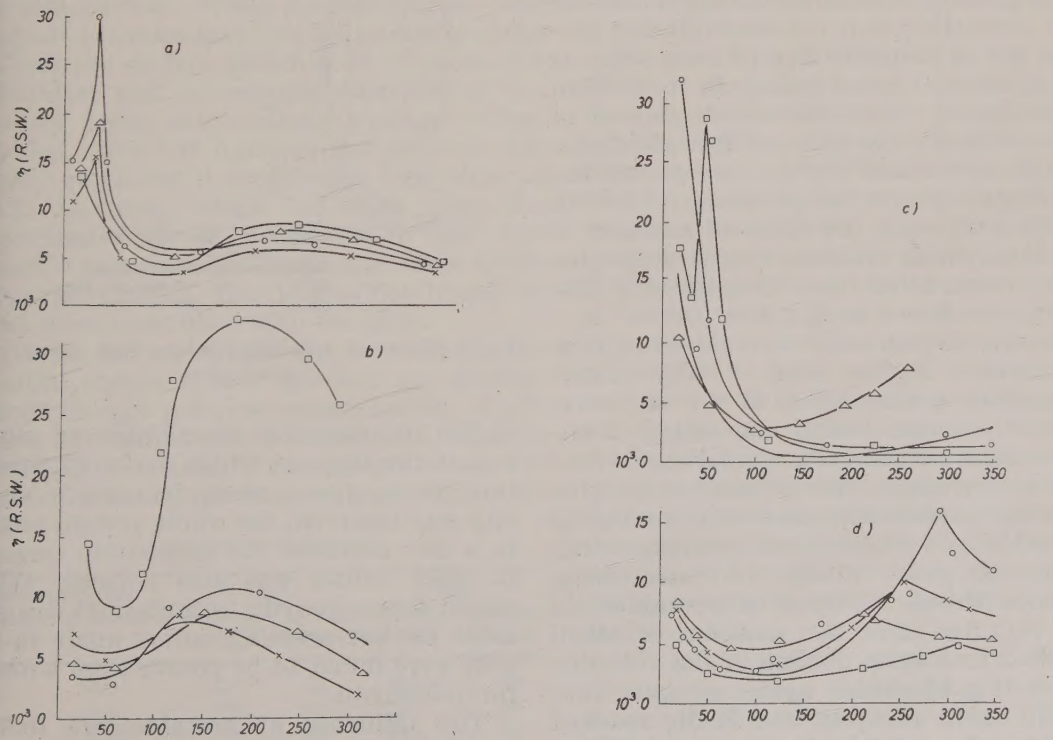


Fig. 6. Effect of de-fatting on the viscosity of casein glue (lime fluoride and lime phosphate formulae)

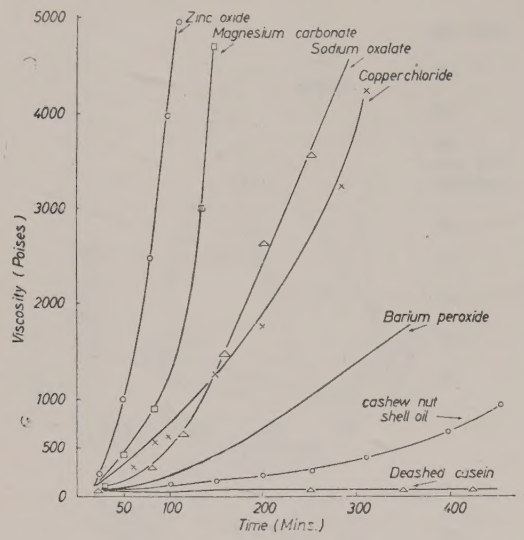


Fig. 7. Effect of some foreign substances on the viscosity of casein glue

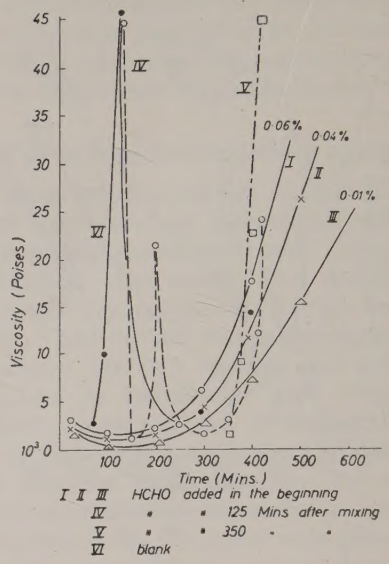


Fig. 8. Effect of formaldehyde on the viscosity o casein glue

Nitschmann 1944, Fraenkel-Conrat 1945—49. Petri and Stavermann 1953). Hansen and Nagel (1931) obtained acetaldehyde in the alkaline hydrolysis of casein. The yield was almost the same with sodium hydroxide concentration, varying from 0.5 to 10.0 per cent, being, however, somewhat greater when the distillation was carried out in an atmosphere of nitrogen in place of air. Therefore, they concluded that acetaldehyde is not an oxidation product but is probably formed from some as yet unknown type of linkage in the protein molecules. It was therefore considered of interest to try the effect of formaldehyde, acetaldehyde and furfuraldehyde on the rheological properties of casein glues. In the present work the effect of addition of the aldehyde at different stages of the glue after preparation was investigated. The results are shown in figs. 8 to 10.

In our experiments formaldehyde concentrations higher than 0.60% caused immediate precipitation of the adhesive. When the formaldehyde was added 15 minutes after the addition of sodium hydroxide to the casein, the viscosity of the glue over the control increased with increasing formaldehyde content, with corresponding increased yield values and decreasing gelation times. Addition of formaldehyde 125 minutes after the addition of alkali resulted in a steep decline in the viscosity graph (fig. 8), which again abruptly rose to fall again abruptly and finally reached a high value resulting in gelation. Addition

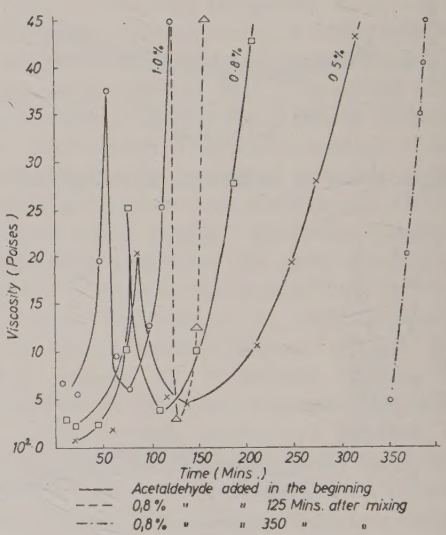


Fig. 9. Effect of acetaldehyde on the viscosity o casein glue

at 350 minutes after the addition of alkali, i.e., at the stage at which net work formation starts, a very sharp increase in viscosity was observed, the whole system setting in a few minutes. An immediate increase in yield values was also noticed. While casein formaldehyde formulations are suitable for hot pressing, joints made in the cold were found to be poorer than without formaldehyde.

The influence of acetaldehyde (0.5%, 0.8%, 1.0%) was found to be interesting

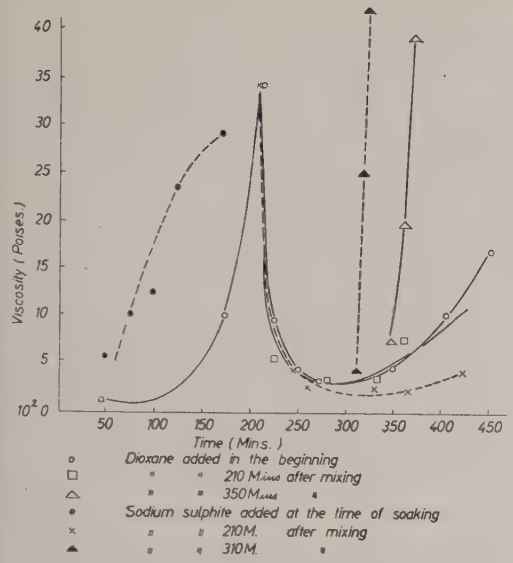

Viscosity (Poises)
Time (Mins.)
Dioxane added in the beginning
" " 210 Mins after mixing
" " 350 Mins "
Sodium sulphite added at the time of soaking
" " 210M. after mixing
" " 310M. "

Fig. 10. Effect of dioxane and sodium sulphite on the viscosity of casein glue

With caustic soda formula it did not affect the general viscosity curve appreciably even though the gelation time was shorter. The point at which unfolding of the casein molecules is counterbalanced by the breaking of long chains to smaller ones, was reached at a shorter time, with increasing viscosity with increase in the amount of acetaldehyde. When acetaldehyde was added 125 minutes after the addition of the alkali the system gelled in 35 minutes, the decrease and subsequent increase in viscosity being extraordinarily sharp. When added after 350 minutes the gelation was very quick but it took longer time than at 125 minutes, which indicates that the reaction between acetaldehyde and free amino groups of the protein is faster at the first maximum. This is also confirmed by lap joint tests done with the glue.

With furfuraldehyde the viscosity, in the initial stages is not affected appreciably even though gelation occurs earlier. Addition of furfuraldehyde after 125 minutes delayed gelation. When added after 350 minutes the effect was similar to that with

Glue Adhesion Strength

Acetaldehyde added to casein %	Dry Failing load lbs.	Dry % Glue failure	Wet Failing load lbs.	Wet % Glue failure
0.0	627	23	122	98
0.5	700	40	250	96
0.8	750	20	265	80
1.0	896	10	300	60

Effect of time of addition of acetaldehyde (0.5%) on Glue Adhesion
Glue Adhesion Strength

Time	Dry Failing load lbs.	Dry % Glue failure	Wet Failing load lbs.	Wet % Glue failure
15	700	40	280	96
Blank	627	23	122	98
125	672	0	235	100
Blank	604	20	57	100
355	740	30	76	100
Blank	672	33	140	80

formaldehyde, the viscosity rising rapidly to a high value. Addition of furfuraldehyde was found to improve the wet strength of the glues.

When casein is treated with sodium hydroxide and subsequently brought to a p_H below the iso-electric point by the addition of acid, hydrogen sulphide is evolved (McPherson and Heidelberger 1945). Higgins et al. have studied this system with a view to elucidating the role of sulphur containing amino acids in gel formation (vide also Stoves 1942, 43). Carbon disulphide either alone or in admixture with carbon tetrachloride has been used in casein glues. Therefore, the addition of CS_2 was investigated. Results obtained were similar to those with furfuraldehyde and acetaldehyde indicating the formation of new linkages.

Results of a few experiments on the addition of dioxane and sodium sulphite were reported in the earlier paper. Dioxane inhibits hydrogen bond formation. When dioxane was added 15 minutes after the addition of alkali, the first two parts of the viscosity curve were not much affected because dioxane has no effect on the rate of unfolding of the protein molecule or rate of break down of these unfolded molecules (fig. 10). However, the rate of gel formation is retarded to some extent; if yield values are considered in the early period, there is no significant difference, but later the values are lower than for the system without dioxane. The effect is more pronounced if the dioxane is added 20 minutes after the addition of alkali. On the other hand when added at 350 minutes there was an abrupt rise in the yield value. This requires confirmation.

When 1% sodium sulphite is added to the casein during the soaking period, the shape of the curve was quite different (fig. 11). Casein, as is known, contains disul-

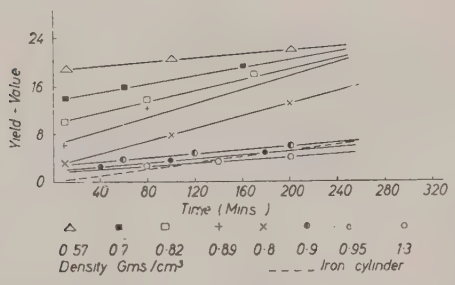


Fig. 11. Effect of species of wood on the rheological properties of casein glues

phide linkages and it has been suggested that these linkages have something to do with the mechanism of gel formation. Possibly the addition of sodium sulphite not only brings about the unfolding of the molecules as shown by the complete disappearance of the initial part of the curve, but it also somehow makes the protein more prone to gel formation as the whole system sets to a gel in 180 minutes.

Effect of surfaces

In the previous paper the influence of surface was discussed. It was shown that when wooden cylinders were used, the viscosity increase took place in a shorter period than when iron cylinders were used. In the present work wooden cylinders from species varying in density from 0.570 gm/cm³ to 1.327 gm/cm³ have been employed. The results were similar to those reported earlier. In these tests, although a general tendency for increase in viscosity with decrease in wood density was noticed, this was by no means universal. The yield values were higher with wood of lower density (fig. 11). Compregnated wood cylinders were similar to iron ones. When wooden cylinders are placed in the adhesive, probably the molecules near the surface orient themselves. The absorption of the disperse phase by wood also increases the viscosity.

As the gluing of treated wood has always been a difficult problem, the influence of various preservative treatments to the wooden cylinders on the rheological properties of the glue was also investigated. For these experiments Bombax malabaricum (semul) of density 0.37 gm/cm³ and Pinus longifolia (chir) density 0.4 gm/cm³ were used. The wooden cylinders were given a soaking treatment in the preservative solution. In all the cases throughout the period the viscosity of the system was found to be higher with the untreated cylinders. The difference between treated and untreated cylinders was least with borax and sodium pentachlorophenate (preservatives alkaline in reaction), the difference being maximum with pentachlorophenol. Possibly the preservative affects the system either by preventing or delaying the adsorption or orientation of the molecules or net formation. Also absorption of moisture from the system by the treated wood may vary. The influence of surfaces on viscosity was first noticed by Hardy who wrote 'The influence of the nature of the solid wall is so striking as to make it a matter of surprise that it is not taken into account in certain of the standard methods of measuring the viscosity of liquids'. In our previous paper the influence of surface was found to be greater with the penetroviscometer. The influence of surfaces on viscosity has recently been discussed and studied by Mardles et al. and would appear to deserve further investigation.

Summary

In continuation of earlier work detailed studies on the rheology of casein glues were undertaken. The influence of particle size, fat and ash content, type of formula, effect of temperature, effect of addition of various chemicals, influence of surfaces, etc. on the viscosity of casein glues was investigated with interesting results.

Ash content was found to have a pronounced effect on viscosity, the higher the ash content the higher being the viscosity. De-ashed casein sols were of low viscosity. By de-fatting and de-ashing the difference between different caseins could almost be eliminated and the first maxima in the viscosity curve fail.

The lime-fluoride and lime-phosphate glues differed from the casein sodium hydroxide and casein-lime-sodium hydroxide glues in that these glues were thin at the end of their working life.

Temperature was found to have a marked effect on the viscosity and shape of the time-viscosity curve.

The effect of addition of various foreign substances, viz., metallic salts, aldehydes, etc., on these systems was investigated with interesting results. Acetaldehyde was found to increase the gel and adhesive strength possibly by formation of methylene bridges. The effect of time of addition was studied. It would be interesting to study the influence of this addition at different temperatures.

Finally the influence of nature of the surface both in the natural and contaminated states was studied. Both the density and nature of the surface seem to affect the viscosity changes with time. Diffusion, adsorption and orientation of adhesive molecules and chemical action may play a part.

Zusammenfassung

In Fortsetzung früherer Arbeiten erfolgten eingehende Studien der Rheologie von Kaseinklebstoffen.

Der Einfluß von Partikelgröße, Fett- und Aschegehalt, Anwendungsrezept (Mischung) und Temperatureffekt der Zumischung verschiedener Chemikalien, Einfluß der zu klebenden Oberflächen usw. auf die Viskosität der Kaseinleime wurde untersucht.

Je höher der Aschegehalt, umso höher ist die Viskosität. Entaschte Kaseinsole sind niederviskos. Für entfettete und entaschte Leime besteht fast kein Unterschied mehr zwischen den verschiedenen Kaseinarten und das erste Viskositätsmaximum fehlt. Die Kalkfluorit- und Kalkphosphatleime unterscheiden sich von den Natriumhydroxyd-Kaseinen und den Natriumhydroxyd-Kalk-Kaseinklebstoffen darin, daß sie gegen Ende ihrer Wirkungszeit dünnflüssig werden. Die Temperatur hat einen wesentlichen Einfluß auf Viskosität und Form der Zeit-Viskositätskurve. Der Effekt der Zufügung verschiedener Fremdsubstanzen wurde z. B. für Metallsalze und Aldehyde untersucht. Azetaldehyd verstärkt die Gel- und Klebeeigenschaften, vielleicht durch Bildung von Methylenbrücken. Auch hier wurde der Zeiteinfluß untersucht. Es wäre interessant, den Einfluß zugefügter Substanzen auch noch bei verschiedenen Temperaturen festzustellen.

Schließlich interessiert noch der Einfluß der Natur der Oberfläche sowohl im natürlichen, wie im bearbeiteten Zustand. Dichte des Materials und Art der Oberfläche scheinen die Änderung der Viskosität mit der Zeit zu modifizieren. Es spielen Diffusion, Adsorption, Orientierung der Klebstoffmoleküle und chemische Einflüsse eine Rolle.

References

Babru, E. and M. Joly, Trans. Farad. Soc. **1953**, Discussion on the Physical Chemistry of Proteins, 77.

Elder, A. L. and R. P. Easton, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **6**, 65 (1934).

Frankel-Conrat, H., J. Am. Chem. Soc. **67** 1950 (1945); **68**, 34 (1946); **70**, 2673 (1948).

Ibid, J. Biol. Chem. **168**, 99 (1947); **174** 827 (1948); **176**, 477 (1949).

Hansen, A. and R. Nagel, Z. Physiol Chem. **196**, 201 (1931).

Higgins, H. G. and K. F. Plomey, Aust. J. Appl. Sci. **1**, 1 (1950).

McPherson, C. F. C. and Heidelberger, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 574 (1945).

Narayanamurti, D. and Kartar Singh, Ind. For. Leaflet **19**, No. 15 (19..).

Narayanamurti, D., V. Ranganathan and Mohammed Ikram, Ind. For. Bull. **1943**, No. 116, 10.

Narayanamurti, D. and R. S. Ratra, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **33**, 347 (1950).

Narayanamurti, D. and V. B. Kumar, J. Polymer. Sci. **10**, 515 (1953).

Narayanamurti, D. and B. K. Handa, Kolloid-Z., **135**, 140 (1954).

Nitschmann, H. and Hodorn, Helv. Chim. Acta **27**, 299 (1944).

Petri, E. M. and A. J. Stavermann, Farad. Soc. **1953**. Discussion on the physical chemistry of Proteins, 151.

Pinner, S. H., in Houwink's: Elastomers and Plastomers (Amsterdam).

Ibid, Brit. Plastics **23**, 157 (1950).

Stoves, J. L., Trans. Farad. Soc. **39**, 294, 301 (1943); **38**, 254, 261, 501 (1941).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Über die Kunststoffe als unterkühlte Flüssigkeiten

Von Arno K. Schulz

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1954)

Die mechanischen Eigenschaften der thermoplastischen Kunststoffe können variiert werden durch eine Änderung:

1. der Dimensionen, insbesondere der Länge der Moleküle,
2. der Steifigkeit der Moleküle,
3. der Kristallisationsbildung der Moleküle untereinander.

Die in Punkt 1. aufgeführte Abhängigkeit hängt lediglich von der chemischen Konstitution ab, wogegen in die Punkte 2. und 3. zusätzlich noch der Einfluß der Temperatur mit eingeht.

Während die härtbaren Kunstharze im Laufe oder nach ihrer Verformung infolge gegenseitiger molekularer Vernetzung im allgemeinen nicht mehr in den weichen Zustand überführt werden können, streben die thermoplastischen Kunststoffe mit wachsender Temperatur vom harten Zustand einem Temperaturbereich zu, innerhalb dessen sie in den weichen, gummielastischen Zustand übergehen. Je nach der Art des Kunststoffes erreicht die Substanz nach einer weiteren mehr oder minder großen Temperaturerhöhung ihren Fließ- und Zersetzungsbereich. Neben dem Verlust der Festigkeit ist beim Überschreiten des Erweichungsgebietes charakteristisch, daß die im gummielastischen Zustand erzeugten Deformationen durch Abkühlen unter den Erweichungsbereich zum Einfrieren gebracht werden können. Technisch ist das insofern von Interesse, als man z. B. thermoplastischen Hochpolymeren oft so die gewünschte Form gibt, daß man — wie es bei der Produktion von Schirmgriffen häufig der Fall ist — von schlauchartigem, glattem Material ausgeht, dasselbe durch Eintauchen in ein heißes Wasserbad über die Erweichungstemperatur erwärmt, dann im gummielastischen Zustand einen profilierten Vollgummistab in das Kunststoffrohr einzieht, biegt und dann beim Ab-

kühlen auf Zimmertemperatur den Gummistab entfernt, wobei der Kunststoff in der ihm im gummielastischen Zustand verliehenen Form einfriert. Größen wie die Dichte, die spezifische Wärme usw. sind also im festen Zustand nicht nur von der Temperatur, sondern zusätzlich von der Vorgeschichte des betreffenden Stoffes abhängig, d. h. die Substanz befindet sich thermodynamisch nicht im inneren Gleichgewicht.

Als Erweichungsgebiet kann man dabei jenen Temperaturbereich angeben, innerhalb dessen eine bestimmte Kurzzeit-Wärmefestigkeit unterschritten wird. Beim Abkühlen spricht man von einem Einfriergebiet und definiert es durch das Auftreten von für diesen Erstarrungsprozeß charakteristischen Änderungen der Temperaturabhängigkeit verschiedener physikalischer Größen. So zeigen beispielsweise die Dichte und der Brechungsindex im Einfriergebiet einen sich über mehrere Grade erstreckenden Knick, dergestalt, daß die Temperaturkoeffizienten im festen Zustand wesentlich geringer als im elastischen sind (1, 2).

Für die Praxis ist es nun von ausschlaggebender Bedeutung, den Einfrierbereich je nach der Verwendung des Kunststoffes über oder unter Zimmertemperatur verschieben zu können, je nachdem, ob beim Gebrauch der starre oder der elastische Zustand erwünscht ist. Das hat man nach den oben erwähnten drei Punkten insofern in der Hand, als man einerseits bei der sogenannten inneren Weichmachung durch An- oder Abbau von Seitengruppen den Fadenmolekülen eine mehr oder weniger sperrige Form und einen mehr oder minder starken Hang zur Kristallbildung geben kann, — andererseits, als man bei der äußeren Weichmachung durch Zusatz von Weichmachern infolge Schwarmbildung und Solvatation der Kettenmoleküle durch eine Art Pufferwirkung eine Verschiebung des Einfrierbereiches zu tieferen Temperaturen hin erreichen kann. Die Abb. 1, 2 und 3 geben die refraktometrische Bestimmung des Einfrierbereiches von weichgemachtem Polyvinylchlorid (Vestolit P) wieder, wobei jeweils der Schnittpunkt der beiden gradlinigen Kurventeile je einer Kurve die Einfriertemperatur definiert.

Nach ihrem in vielen Dingen gleichartigen Verhalten in der Nähe des Einfriergebietes kann man die thermoplastischen Kunststoffe als organische Gläser zusammen mit den Mineralgläsern in einem

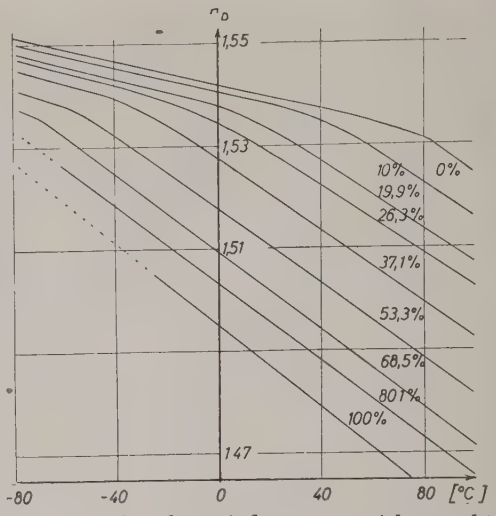


Abb. 1. Der Brechungsindex von weichgemachtem Polyvinylchlorid (Vestolit P) in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Weichmacherkonzentration als Parameter
Weichmacher = Vestinol AH (Di-2-Äthyl-Hexanol-Phtalat)

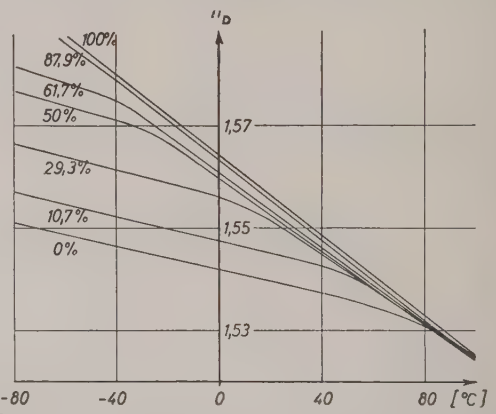


Abb. 2. Der Brechungsindex von weichgemachtem Polyvinylchlorid (Vestolit P) in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Weichmacherkonzentration als Parameter
Weichmacher = Trikresylphosphat

größeren Rahmen als unterkühlte Flüssigkeiten einordnen. Die folgende Tabelle gibt die dem Einfriergebiet der thermoplastischen Kunststoffe entsprechenden Transformationsgebiete einer Reihe von verschiedenen Substanzen wieder.

Substanz	Transformation flüssig-glasig	Autor
Mineralgläser	+ 400 bis + 600° C	
Vestolit P (PVC)	~ + 80° C	1
Selen	~ + 30° C	3
Kolophonium	~ + 30° C	3
Glyzerin	~ — 89° C	4, 5, 6
Propylenglycol	~ — 120° C	7
Wasser	~ — 126° C	8, 9
Äthylalkohol	~ — 183° C	7

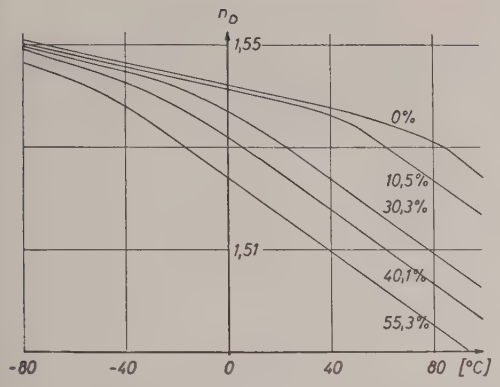


Abb. 3. Der Brechungsindex von weichgemachtem Polyvinylchlorid (Vestolit P) in Abhängigkeit von der Temperatur mit der Weichmacherkonzentration als Parameter
Weichmacher = Mesamoll

Zum Vergleich mit unseren Messungen über das thermische Verhalten von weichgemachtem Polyvinylchlorid haben wir zur Veranschaulichung des Einfrierprozesses der thermoplastischen Kunststoffe eine Flüssigkeit im unterkühlten und kristallinen Bereich untersucht. Als Versuchssubstanz wählten wir Glyzerin, dessen kristalliner Schmelzpunkt bei + 18° C liegt, während sich das dem Einfriergebiet der Kunststoffe gleichzusetzende Übergangsgebiet vom hochviskosen zum glasigen Zustand bei etwa — 89° C befindet.

Die Abbildung 4 gibt analog zu Bild 1, 2 und 3 den Brechungsindex n_D von flüssigem und glasigem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur wieder.

Die Viskosität der Flüssigkeit steigt mit wachsender Unterkühlung von etwa einer Poise bei Zimmertemperatur auf etwa 10^{13} Poise (8, 10, 11) im amorphen Einfriergebiet. In Abbildung 5 ist die Viskosität von Glyzerin nach Messungen von W. Meißner (12) eingetragen. Die Kurve wurde auf 10^{+13} Poise im Transformationsgebiet flüssig-glasig extrapoliert.

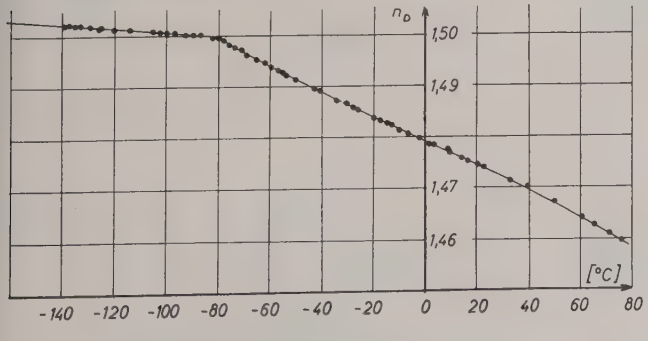


Abb. 4. Der Brechungsindex n_D von flüssigem und glasigem Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur

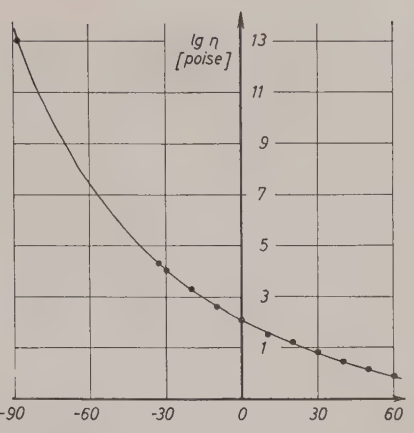


Abb. 5. Die Viskosität von Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur nach W. Meißner. Die Kurve ist auf $\eta = 10^{13}$ Poise extrapoliert

Im Einfriergebiet nimmt die Zeit, die die Substanz bei der Einwirkung einer Störkraft, z. B. einer Druckänderung oder eines elektrischen Feldes, braucht, um in den neuen Gleichgewichtszustand überzugehen, die Größe von Sekunden, Minuten und mehr an. Die Flüssigkeit geht dann bei weiterer Temperaturverminderung in den glasigen Zustand über, die Relaxationszeit für die Rotations- und Translationsbewegungen der Moleküle geht gegen unendlich. Bei kleineren Einwirkzeiten reagiert die Substanz wie ein elastischer Körper (4). Einen Überblick über diese Relaxationserscheinungen gibt die Abbildung 6, in der die an Hand von dielektrischen Messungen (4) ermittelte Relaxationszeit τ in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet ist. τ steigt von etwa 10^{-9} Sekunden bei Zimmertemperatur auf etwa 100 Sekunden bei — 82° C und geht dann gegen unendlich. Man sieht, daß auch hier ähnlich wie in dem

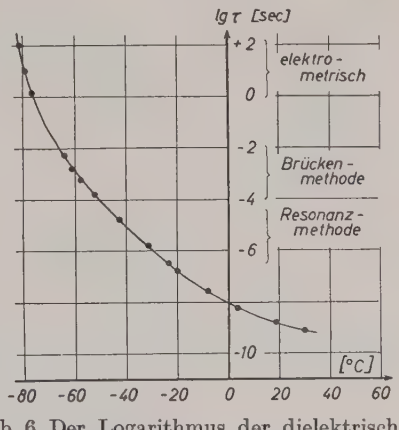


Abb. 6. Der Logarithmus der dielektrisch ermittelten Relaxationszeit (sec) von Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur

anfangs erwähnten Beispiel bei den thermoplastischen Kunststoffen im Übergangsbereich vom hochviskosen zum glasigen Zustand der Substanz im flüssigem Zustand durch äußere Kräfte, wie z. B. Zug oder Druck, auferlegte Spannungen konserviert werden können, so daß die den glasigen Zustand beschreibenden Größen, wie die Dichte, die spezifische Wärme u. ä., unterhalb des Einfriergebietes nicht nur von der Temperatur, sondern ebenfalls von der Vorgeschichte des Stoffes (z. B. auch der Abkühlgeschwindigkeit) abhängig sind. Wir haben also auch hier unterhalb des Einfriergebietes eine sich thermodynamisch nicht im inneren Gleichgewicht befindliche Substanz vor uns.

Das Einfrieren der rotatorischen und translatorischen Freiheitsgrade im Einfrierbereich hat nach Abbildung 7 einen

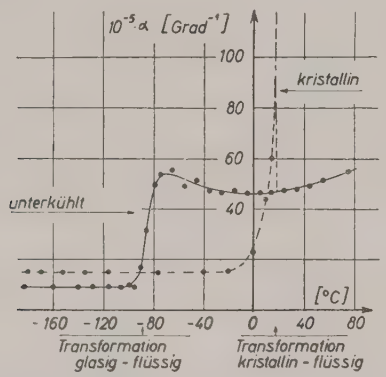


Abb. 7. Der Ausdehnungskoeffizient von flüssigem, glasigem und kristallinem Glyzerin als Funktion von der Temperatur
——— = flüssig bzw. glasig
– – – = kristallin

starken Abfall des Ausdehnungskoeffizienten nach tiefen Temperaturen hin zur Folge. Der für Temperaturen unterhalb des Einfrierbereiches gültige Ausdehnungskoeffizient ist praktisch nur noch durch die thermischen Schwingungen der einzelnen Moleküle gegeben. Da der Brechungsindex und die Dichte durch die Gleichung für die Molfraktion:

$$P = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\varrho}$$

M = Molekulargewicht
ϱ = Dichte

miteinander verknüpft sind, so erhält man mit M = konst. durch Differenzieren (1):

$$d\varrho = \left\{\frac{M}{P} \frac{6\,n}{(n^2+2)^2}\right\} dn = F(n)\, dn$$

d. h. man darf für die Dichte eine ähnliche Temperaturabhängigkeit erwarten wie für den Brechungsindex. Abbildung 8 gibt die experimentell für die Dichte erhaltenen Werte für flüssiges, glasiges und kristallines Glyzerin wieder (5).

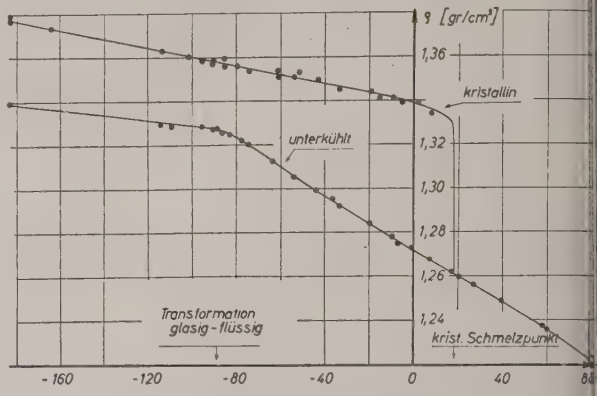


Abb. 8. Die Dichte von Glyzerin als Funktion von der Temperatur
Oberer Kurvenast = kristalliner Zustand
Unterer Kurvenast = flüssiger bzw. glasiger Zustand

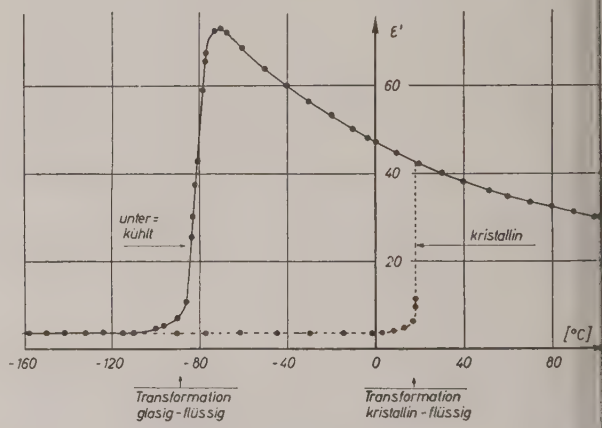


Abb. 9. Die statische Dielektrizitätskonstante von Glyzerin als Funktion von der Temperatur
– – – = kristalliner Zustand
——— = flüssiger bzw. glasiger Zustand

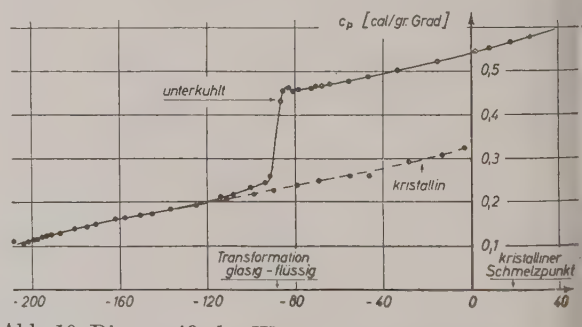


Abb. 10. Die spezifische Wärme von Glyzerin in Abhängigkeit von der Temperatur (nach Gibson und Giauque
– – – = kristalliner Zustand
——— = flüssiger bzw. glasiger Zustand

Die Struktur des glasigen Glyzerins kann man sich durch den Einbau von zahlreichen Gitterfehlstellen und die Besetzung von Zwischengitterplätzen aus dem kristallinen Gitter entstanden denken. Infolgedessen kommt dem unterkühlten Zustand gegenüber dem kristallinen Zustand ein stärker aufgelockertes Gefüge, d. h. eine geringere Dichte, zu. Die den Molekülen im kristallinen Zustand zuführbare thermische Energie erreicht im Mittel erst bei etwa + 18° C die zum Verlassen der Gitterplätze notwendige Aktivierungsenergie. Im glasigen Zustand muß den Teilchen wegen der in der mikrokristallinen Struktur der Substanz vorhandenen großen Zahl von Flüssigkeitslöchern im Mittel eine geringere Aktivierungsenergie zugeordnet werden, so daß das Glyzeringlas schon bei tieferen Temperaturen, nämlich im Transformationsgebiet flüssig-glasig, in den viskosen Zustand übergehen kann. Das Auftauen der translatorischen und der rotatorischen Freiheitsgrade tritt nach außen durch einen starken Anstieg der spezifischen Wärme (13), der statischen Dielektrizitätskonstanten (4) und der Molpolarisation in Erscheinung.

An Hand der Abbildung 10 läßt sich zeigen, daß für kristallines Glyzerin die Entropie entsprechend dem Nernstschen Wärmesatz mit abnehmender Temperatur Null zustrebt, während die für glasiges Glyzerin gültige Entropie auf dem im Transformationsgebiet flüssig-glasig erreichten Wert von etwa 5,6 cal/Grad einfriert (13, 14).

Für die Wärmeleitfähigkeit ergibt sich nach unseren Messungen (6) für den kristallinen Zustand des Glyzerins ein etwa doppelt so großer Wert wie für die flüssige bzw. unterkühlte Phase. In der Nähe der Zimmertemperatur ist für flüssiges Glyzerin der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitung gering, während im Transformationsgebiet flüssig-glasig ein beachtlicher Abfall der Wärmeleitfähigkeit nach tiefen Temperaturen hin auftritt. Denkt man sich nun eine Meßreihe ausgeführt, bei der die Meßsubstanz jeweils von einem Bad der Temperatur T_1 in ein solches mit einer um ΔT geringeren Temperatur T_2 gebracht werde ($T_1 - T_2 = \Delta T$), so wird sich die Temperatur der Meßprobe der Temperatur des zweiten Bades angleichen, wobei die Temperaturdifferenz ΔT nach einem Gesetz der Form:

$$\Delta T \sim e^{-\frac{t}{\tau'}}$$

gegen Null geht. Wenn man nun die Ausgleichszeit τ' umgekehrt proportional zu der Temperaturleitfähigkeit k setzt:

$$\tau' \sim \frac{1}{k} = \frac{c \cdot \varrho}{\lambda}$$

c = spezifische Wärme, λ = Wärmeleitfähigkeit
ϱ = Dichte,

so läßt sich nach unseren Messungen (s. Abbildung 8, 10 und 12) folgern, daß die Temperaturleitfähigkeit im Transformationsgebiet flüssig-glasig ein Minimum besitzt, d. h. der Ausgleichszeit kommt dort ein maximaler Wert zu.

Denkt man sich nun in dem diesen Betrachtungen zu Grunde liegenden Bild

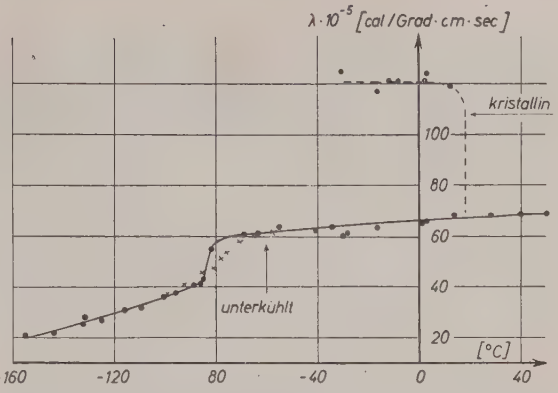


Abb. 12. Die Wärmeleitfähigkeit von Glyzerin als Funktion von der Temperatur
——— = kristalliner Zustand
——— = flüssiger bzw. glasiger Zustand

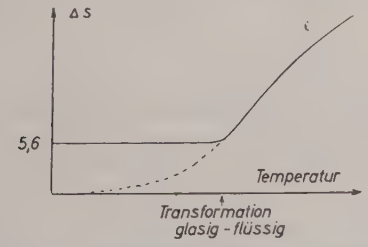


Abb. 11. Entropiedifferenz zwischen unterkühltem und kristallinem Glyzerin n. F. Simon (skizziert)

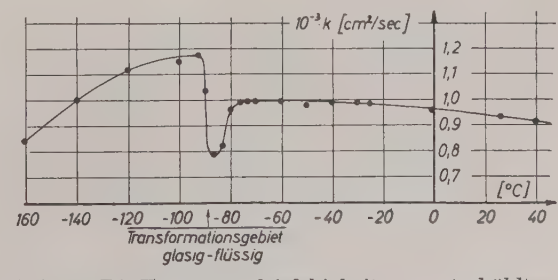


Abb. 13. Die Temperaturleitfähigkeit von unterkühltem Glyzerin als Funktion von der Temperatur

einer Flüssigkeit beliebige benachbarte Moleküle miteinander verbunden, so gelangen wir zu einem Stoffmodell, daß zur Veranschaulichung des Baues der thermoplastischen Kunststoffe dienen kann. Man bezeichnet daher auch die Kunststoffe als Flüssigkeiten mit fixierter Struktur. Man sieht leicht ein, daß trotz der freien Drehbarkeit der einzelnen Teilchen die Beweglichkeit des Systems abnimmt. Die Lage der Einfriertemperatur ist bei gegebener Kettenlänge von der Gelenkigkeit der einzelnen Kettenglieder, der Art der Seitenketten und von dem Kristallisationsbestreben abhängig. Man erhält so in Analogie zu dem Bild der fadenförmig miteinander verbunden gedachten Flüssigkeitsmoleküle für Äthylen:

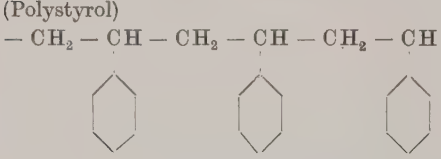
$$CH_2 = CH_2$$

einen Schmelzpunkt von -169° C, für amorphes Polyäthylen:

$$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$$

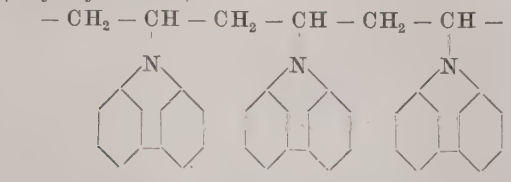
eine Einfriertemperatur von -70 bis 75° C (15), während das Vorhandensein größerer kristalliner Bereiche den Schmelzpunkt auf etwa $+110^\circ$ C verschiebt. Ersetzt man dagegen in jedem zweiten Kettenglied ein Wasserstoffatom durch eine Seitengruppe, so wird dadurch nach Maßgabe ihrer Polarisation und Sperrigkeit sowohl die Kettensteifigkeit wie auch die Kristallbildung beeinflußt. Man kommt auf diese Weise durch Substitution der erwähnten Wasserstoffatome durch den Benzolring:

(Polystyrol)



auf eine Einfriertemperatur von etwa $+75^\circ$ C und durch Substitution durch die Carbazolgruppe:

(Polyvinylcarbazol)



auf eine Einfriertemperatur von etwa $+150^\circ$ C.

Dem Einfrieren der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade der Moleküle im Gebiet der Transformation flüssig-glasig entspricht demnach bei den thermoplastischen Kunststoffen ein Erlahmen der Beweglichkeit der einzelnen Kettenglieder in Bezug auf ihre gegenseitige Lage und Orientierung.

Zusammenfassung:

Auf Grund ihrer Struktur und der Art ihres Einfrierprozesses können die thermoplastischen Kunststoffe als organische Gläser zusammen mit den anorganischen Gläsern in einem größeren Rahmen als unterkühlte Flüssigkeiten eingeordnet werden. Anschließend an eine Arbeit über die refraktometrische Bestimmung des Einfriergebietes von weichgemachtem Polyvinylchlorid wird der Einfrierprozeß der thermoplastischen Kunststoffe an Hand von Untersuchungen über das dilatometrische, das refraktometrische, das dielektrische und das thermische Verhalten einer Substanz (Glyzerin) im flüssigen, unterkühlten (viskosen und glasigen) und kristallinen Zustand mit dem amorphen Schmelzprozeß beim Übergang vom glasigen zum hochviskosen Zustand verglichen.

Literatur

1) Knappe, W. und A. Schulz, Kunststoffe, **41**, 10, 321 (1951).

2) Jenckel, E. und H. Hensch, Kolloid-Z. **130**, H. 2, (1953).

3) Tammann, H., Der Glaszustand (Leipzig 1933).

4) Schulz, A. Über die aus Ultraschallversuchen und dielektrischen Messungen ermittelte Relaxationszeit und ihre Abhängigkeit von der Temperatur (unveröffentlicht).

5) Schulz, A., J. de Chim. Phys. (im Druck).

6) Schulz, A., J. de Chim. Phys. (im Druck).

7) Parks, G. S. und H. M. Huffmann, J. phys. Chem. **31**, 1842 (1927).

8) Pryde, J. A. und G. O. Jones, Nature **170**, Nr. 4330, 685 (1952).

9) Kobeko, P., Kuvshinski und N. Shishkin, Techn. Phys. USSR **5**, Nr. 6, **414** (1936); Acta physicochimica USSR **6**, Nr. 2, 255 (1937).

10) Kuhn, W., Z. phys. Chem. (B) **42**, 1 (1939).

11) Smekal, A., Z. Elektrochem. **45**, 158 (1939).

12) Meißner, W., Z. angew. Phys. **1948** Heft 1—2, 75.

13) Gibson, G. E. und W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 93 (1923).

14) Simon, F., Z. anorg. allg. Chem. **202**, 219 (1931).

15) Gaeth, R., Kunststoffe **39**, H. 1, 1 (1949).

Aus dem Ospedale Maggiore Triest, Italien

Feinbau und Entstehungsweise von Kristallstrukturen in getrockneten Tropfen hochmolekularsalzhaltiger Flüssigkeiten

Von Carl Koch

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 17. März 1954)

Anschließend an frühere Mitteilungen 952, 1954), in welchen Kristallstrukturen in etrockneten Tropfen, Fäden u. Ausstrichen ormaler und pathologischer Augenflüssig- eiten beschrieben wurden, soll hier auf einbau und — soweit es mikroskopische efunde gestatten — auf Entstehungsweise ieser Gebilde eingegangen werden. Die ben erwähnten Mitteilungen enthalten be- its einige Andeutungen, welche hier er- eitert und besser begründet werden sollen. s ist kaum möglich, die vielförmigen ristallstrukturen, welche in getrockneten ropfen verschiedener hochmolekularer lzhaltiger Mischlösungen auftreten kön- en, zu beschreiben: Man muß sich damit egnügen, aus der Fülle der Gebilde einige ypen herauszugreifen, auf welche sich eitere Formen zurückführen lassen. Den ier rein auf das Morphologische ausgehen- en Experimenten entsprechend soll mit ei der Betrachtung der Ergebnisse sich fters aufdrängenden Begriffen wie Kraft- eld, Kraftlinie, Induktion, Ladung und eilchengröße Zurückhaltung geübt wer- en. Auch wäre es verfehlt, anzunehmen, aß die hier beschriebenen Kristallstruk- uren etwa für Körperflüssigkeiten kenn- eichnend seien. Wesensgleiche Kristall- trukturen finden sich z. B. auch in ge- rockneten Tropfen salzhaltiger Trauben- ucker- oder Polyvinylpyrrolidonlösungen. Es können demnach die hier besprochenen ersuche und deren Ergebnisse allgemei- eres Interesse beanspruchen. Es ist kaum bwegig anzunehmen, daß analoge Vor- änge in nur scheinbar weit entlegenen Ge- ieten (Entglasung, Kristallstrukturen in Metallegierungen usw.) zu finden sind. uch lassen sich die hier beschriebenen ersuche quantitativ auswerten.

Arbeiten, welche sich ausdrücklich mit dem Feinbau nd der Entstehungsweise von Kristallstrukturen in ochmolekular, salzhaltigen Flüssigkeiten beschäftigen, egen nicht vor. Hingegen haben einige Autoren Leduc St. (1910—1912), H. Dold (1921), P. Du Noüy (1929), A. Coppo (1938)) unter Anwendung ver- chiedener Versuchsanordnungen und im Hinblick auf eist serologische Fragestellungen eher der Lage und röße von Kristallstrukturen innerhalb der getrock- eten Tropfen als der Form dieser Kristallstrukturen Aufmerksamkeit geschenkt. Ich werde auf diese sonst wichtigen Arbeiten in einer künftigen Mitteilung, die die quantitative Auswertung dieser Versuche betrifft, näher eingehen.

Technik und Material

Die Anfertigung der Präparate stellt sich folgendermaßen dar: Saubere, sorgfältig entfettete Objektträger werden bereitgelegt und auf jedes Glas 1—2 Azetonkittringe aufgetragen. Zur Anfertigung dieser Ringe dient eine dünnwandige, waagrecht abgeschliffene kurze Glasröhre von 7 mm Lichtweite. Deren Rand wird in eine halbflüssige Azetonkittlösung getaucht, auf das Tragglas aufgesetzt und, seitliche Verschiebung vermeidend, abgehoben. Nach einiger Übung gelingt es, Ringe zu erzielen, welche folgende Eigenschaften haben müssen: Sie müssen vollständig, dünn und flach sein. Nach Trocknung des Kittes wird, mittels einer kalibrierten Pipette, eine stets gleiche Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit in den Ring eingetragen. Diese Menge beträgt in diesen Versuchen 0,05 cm³. Zu vergleichenden oder reihenweise quantitativen Proben ist es angezeigt, eine entsprechend große Glasplatte mit 9 Ringen zu benützen. Nach einigen Stunden ist das in den Trockenapparat eingebrachte Präparat trocken. Die Trockenzeit schwankt, temperaturabhängig, je nach der Art des zu untersuchenden Materials in weiten Grenzen. Die meist hochgradig hygroskopischen Präparate müssen, sofort nach der Entnahme aus dem Exsiccator, mit einem lanolinumrandeten Deckglas vor der Luftfeuchtigkeit geschützt werden. Auf diese Weise erhält man Präparate, in welchen auch zarteste kristalline Gebilde erhalten sind, die unter dem Lichtmikroskop bequem beobachtet und photographiert werden können.

Will man zu den hier angeführten Versuchen etwa Körperflüssigkeiten verwenden, so ist es meist angezeigt, diese Proben zu dialysieren. Nach etwa 24 Stunden werden Stichproben entnommen und die Dialyse dann für die Versuche als zureichend angesehen, falls die letztgenannten Präparate keine Kristallstrukturen ergeben. Solche Tropfen dialysierten Materials oder anderer schon ursprünglich salzfreier Flüssigkeiten werden, nach Eintragung in den Kittring, mittels einer mit Kochsalzlösung beschickten silikonlacküberzogenen 1,5 mm lichtweiten Metallöse beimpft. Dies genügt zu qualitativ orientierenden Versuchen. Es muß kaum besonders erwähnt werden, daß zu solchen quantitativen Versuchen Mischlösungen bekannten Titers aufgebracht wurden.

Die Art und die gelegentliche Vorbehandlung des Materials (Blutserum, Liquor cerebrospinalis, Glaskörper ... sowie Traubenzucker und Polyvinylpyrrolidon-Lösungen) sind der Beschreibung der einzelnen Abb. und dem weiteren Text zu entnehmen. Als zur Beimpfung der hochmolekularen Lösungen dienende Salze können NaCl und KCl einander vertreten. LiCl scheidet wegen seines hohen Wasserbindungsvermögens aus. Einige andere probeweise herangezogenen Metallsalze erwiesen sich praktisch als ungeeignet, da sie, wohl durch „Fällung" eiweißhaltiger Flüssigkeiten, die sonst im getrockneten Tropfen lackartig erscheinende Grundsubstanz trüben.

Beschreibung der mikroskopischen Befunde und Anmerkungen

Abb. 1—3 Kontrollen; Abb. 4—11 Beispiele von Kristallstrukturen. (Vergrößerung in Legenden der Abb. angegeben).

Zu Abb. 1 und 2: Neben kleinen subregulären pyramiden- oder würfelförmigen Kochsalzkristallen, welche hier nicht abgebildet sind, zeigen sämtliche Präparate dieser Art große pyramidenförmige Kristalle, welche von einem Hofe umgeben sind. Dieser Hof kann, besonders in randständigen Abschnitten, viel breiter als hier abgebildet sein. Es können auch Höfe benachbarter Kristalle aneinander grenzen oder ineinander übergehen. Die Pyramide ragt über den Hof hervor. Bei stärkerer Vergrößerung erweist sich dieser als eine Art Schotterrasen. Dieses Konglomerat besteht aus

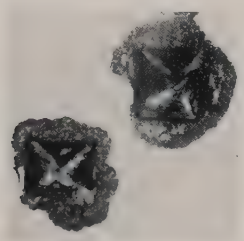


Abbildung 1 (Vg: 30×)

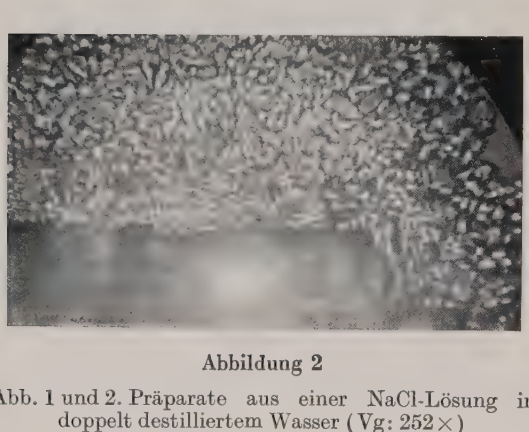


Abbildung 2

Abb. 1 und 2. Präparate aus einer NaCl-Lösung in doppelt destilliertem Wasser (Vg: 252×)

zahlreichen teils eckigen, teils abgerundeten kleinen dicht aneinander liegenden Kristallsplittern. Die Lagerung dieser Splitter ist in einer der basalen Kante des pyramidenförmigen Kristalles benachbarten Strecke etwas regelmäßiger. An einigen Präparaten sind in der eben genannten Zone ein oder mehrere balkenförmige, der basalen Kante parallele Gebilde zu sehen. An diese schließt sich die Schotterlage unmittelbar an.

Gibt ein Präparat den eben erwähnten Befund, so kann daraus geschlossen werden, daß die geprüfte Lösung keinen hochmolekularen Anteil enthält oder daß dessen Verdünnung den Schwellenwert unterschritten hat.

Zu Abb. 3: Dieses entsalzte Material kann keine Kristalle aufweisen. Die geraden oder leicht bogen-

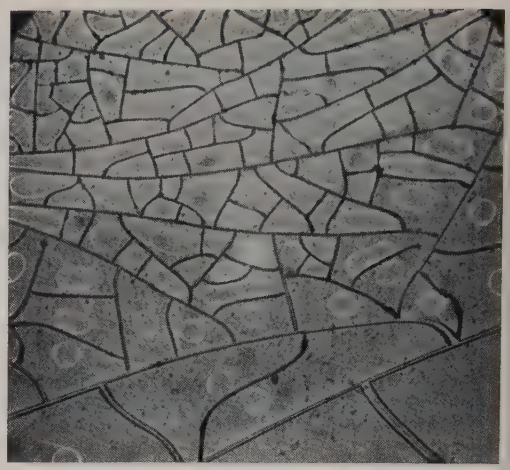


Abb. 3. Präparat aus dialysiertem, nicht beimpftem menschlichem Blutserum (Vg: 30×)

förmigen Linien, deren einige doppelt begrenzt sind, stellen Dehiszenzen oder sog. Austrocknungs-(Lack-)sprünge der trockenen Grundsubstanz dar. In diesem Präparat waren sämtliche Sprünge durchgreifend, es kommen auch lamellierende vor. Sie teilen die trockene Schicht in Platten auf, welche, der Form und Größe nach unregelmäßig, drei oder vier Ecken aufweisen. Innerhalb einiger Platten sind runde, ovale oder der Form der Platte angeglichene Figuren zu sehen. Diese sind keine Lücken, sondern Verdünnungen der trockenen Schicht. In älteren Präparaten lösen sich diese Platten teils von dem Tragglas ab.

Die eben erwähnten Befunde sind dazu geeignet, um festzustellen, ob die Dialyse einer „organischen" Flüssigkeit bezüglich der hier gestellten Erfordernisse weit genug getrieben wurde. Ergeben Stichproben während der Dialyse das Fehlen von Kristallstrukturen und die Anwesenheit von Austrocknungssprüngen, so kann man die Vorbehandlung als genügend ansehen. Die verdünnten Stellen können, wie z. B. in Präparaten von Eiklar, fehlen. Über die Entstehung der Sprünge ist, abgesehen von den üblichen Deutungsversuchen, recht wenig bekannt.

Zu Abb. 4: Anomales würfelförmiges Kristallgebilde aus durchscheinender Substanz bestehend. Die Flächen dieses Würfels sind leicht schalenförmig eingedellt. Eine dieser Flächen zeigt, im Mittelgebiet, einen Doppelring. Im Innern des Würfels ist abwechselnd helle und dunkle, ännähernd parallele, bogenförmige, den Außenflächen des Würfels benachbarte Streifung zu erkennen. Die Kanten sind durch Anlagerung verdickt, kleine bis zweizackförmige Anlagerungen an den Ecken. Die obere dem Beschauer zugewendete verdickte Kante zeigt, ihre Richtung fortsetzend, sechs größere und eine Reihe kleinerer, durch Zwischenräume voneinander getrennter Gebilde. Die erstgenannten lassen sich etwa der Form nach, mit Pfeilspitzen oder Knochenwirbeln vergleichen. Sie bilden, im Verein mit den kleineren Elementen, eine anomale Verlängerung der Kante; von

bb. 4. Präparat aus einer Traubenzuckerlösung (1 : 20)
it einer Öse gesättigter NaCl-Lösung beimpft (Vg: 450×)

n Nachbarkanten ziehen gegen die Spitze dieser Ver-
ngerung, welche kurze seitliche Verzweigungen trägt,
it stalaktitenförmigen Anlagerungen versehene Aus-
ufer, welche insgesamt einen turmspitzenförmigen
ufsatz bilden.

An dieser im Vergleich zu den folgenden erhältnismäßig einfachen Figur lassen sich ie Elemente, aus welchen Kristallstrukuren in kolloiden salzhaltigen Mischösungen bestehen, und deren Lagerung beeits erkennen. Auch ist dieser Befund ein Beispiel dafür, daß — wie bereits eingangs erähnt — Kristallstrukturen keineswegs nur n Körperflüssigkeiten, falls im getrocketen Tropfen untersucht, auftreten könen, sondern wie hier auch in Zuckerlöungen, welche Kochsalz enthalten sowie — ie ebenfalls bereits angedeutet — in Polyinylpyrrolidonlösungen. Es braucht das Lösungsmittel nicht Wasser zu sein; auch Lösungen von Polyvinylpyrrolidon in abolutem Alkohol, mit Kochsalz beimpft, eben wesensgleiche Kristallstrukturen.

Zu Abb. 5: Pyramidenförmiger Kristall mit eben andedeuteter grundkantenparalleler Streifung. An den er Ecken der Basis ist unter dem Vergrößerungsglas eine kleine Kerbe zu sehen. An diese Ecken anrenzend, jedoch durch einen schmetterlingsförmigen wischenraum getrennt, annähernd dreieckige, jedoch er Größe und der Form nach jeweils verschiedene Gelde. Ihre gemeinsamen Merkmale sind: a) Deutliche er angedeutete, den verlängerten Grundlinien dieser reiecke entsprechende plumpe oder eckige Fortsätze. er Rand dieser Fortsätze zeigt, wie eben die Ecken es großen pyramidenförmigen Kristalls, je eine kleine erbe. b) eine mediane rinnenförmige Vertiefung. eine gegen diese Rinne konvergierende Strichelung, elche rechte kristallwärts offene Winkel einschließt. Eine kleine Kerbe ist auch an der Spitze dieser dreikigen Gebilde zu erkennen. In ihrer Reihenfolge oben im Bilde — scheinen diese Kerben den distalen nteil der oberen Anlagerung in zwei Teile zu zerlegen.

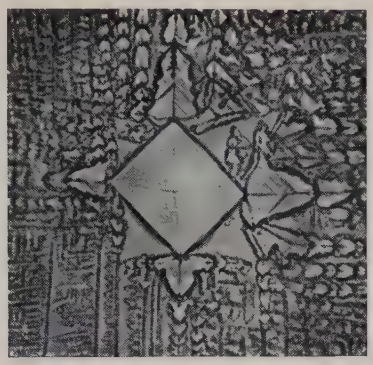


Abb. 5. Präparat aus menschlichem Blutserum, dialysiert, in einer Verdünnung (1 : 20), als Tropfen aufgetragen und mit einer Öse gesättigter NaCl-Lösung beimpft (Vg: 252×)

Es schließen sich nun, etwas schematisch ausgedrückt, sowohl an die Spitzen als auch an die basalen Ecken dieser dreieckigen Gebilde, — oder an deren Ausläufer — gradlinig ausgerichtet, der Größe nach distalwärts vom großen Kristall abnehmend, durch Zwischenräume voneinander getrennte etwa pfeilspitzenförmige Elemente an. Ihre Reihen bilden insgesamt ein rechtwinkliges Gitter. Sie lassen eine dreieckige, den Grundkanten des großen Kristalles aufgesetzte Fläche frei. An diesen Elementen ist z. T. noch eine Strichelung, stets eine mediane Eindellung zu erkennen. Links unten im Bilde sind, bereits in geringem Abstand vom großen Kristall, die einzelnen Elemente ihrer Form nach nicht zu erkennen. Sie bilden aus kryptokristallinen Körnern bestehende Stäbe, welche sich nach links im Bilde dendritisch verzweigen.

Die eben beschriebenen morphologischen Befunde rechtfertigen die Anschauung, daß diese Kristallstrukturen eine kristallwärts ähnliche, peripherwärts zunehmend verzerrte und verkleinerte, schubweise Wiederholung — oder nachahmende Aufreihung — des Kanteneckensystems des induzierenden Kristalles darstellen. Kennzeichnend dafür ist die rechte Winkel einschließende derjenigen des induzierenden Kristalls entsprechende Streifung der Anlagerungen, ihre Kerbung und vor allem ihre selektive Lage, welche den Kanten-Ecken zugeordnet ist. Bezüglich der eben erwähnten Streifung wird in der Beschreibung von Abb. 10 genauer berichtet werden.

Zu Abb. 6: Große Kochsalzkristalle: Der Spitze aufsitzend ein regelmäßig höckriges Gebilde, in dessen Bereich ein kubischer Kristall. Der große Kristall ist einem Rechteck eingeschrieben, welches von den Grundlinien ausgedehnter Strukturen gebildet wird. Die einzelnen Elemente, welche diese Kristallstrukturen bilden, sind der Form nach denjenigen der vorhergehenden Abb. ähnlich. Sie sind in dem der Ecke entsprechenden Stabe deutlich als wirbelknochenförmige, mit einer medianen Kerbe versehene Gebilde zu erkennen. Ihre Größe nimmt bis zu einer geringen Entfernung von der induzierenden Ecke zu, dann allmählich ab. Die Zwischen-

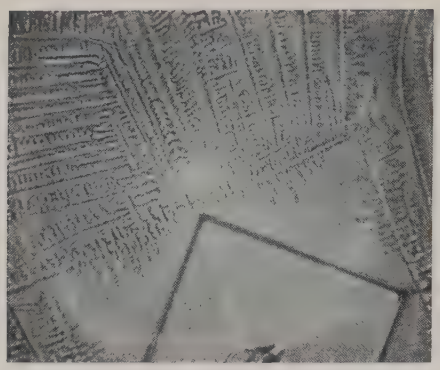


Abb. 6. Material wie Abb. 5 (Vg: 252×)

räume zwischen den Einzelteilen sind erkennbar. Auch die Grundlinien dieser Kristallstrukturen sind aus ähnlichen, jedoch kleineren Elementen zusammengesetzt. Einige derselben tragen kurze orthogonale Ansätze, welche gegen die strukturfreie Fläche gerichtet sind. Nach rechts im Bilde sind sieben bis acht gradlinige oder leicht bogenförmige Hauptäste zu zählen. Diese setzen sich ebenfalls aus Einzelelementen zusammen, doch sind diese kleiner, daher zahlreicher, in den vier ganz rechts liegenden Stäben nicht voneinander zu unterscheiden. Deutliche mediane Rinnenbildung im zweiten Stab. Die den Hauptästen rechtwinklig aufsitzenden dendritischen Verzweigungen sind einseitig nach rechts im Bilde orientiert, kurz und tragen keine oder spärliche Verzweigungen höherer Ordnung. Dagegen sind links im Bilde nur zwei Hauptäste, welche jedoch lange aus körnigen Einzelelementen bestehende, nach links gerichtete Verzweigungen aufweisen, die ihrerseits kurze, doch zahlreiche, rechtwinklig dem Hauptast aufsitzende Fortsätze zeigen. Zwischen dem einer Kristallecke zugeordneten System von Strukturen und dem der Nachbarecke zugehörigen gibt es keine Anastomosen oder Verflechtungen. Diese fehlen auch zwischen den jedem einzelnen Stabe zugehörigen kristallinen Gebilden.

Abb. 7 zeigt ein aus körnigen Elementen bestehendes System, dessen Grundlinien nicht unmittelbar der Ecke des induzierenden Kristalls anliegen, sondern durch ein astförmiges Zwischenstück mit der entsprechenden Ecke in Verbindung stehen. Übrigens ist auch in Abb. 6 an dieser Stelle ein kurzes Zwischenstück zu erkennen.

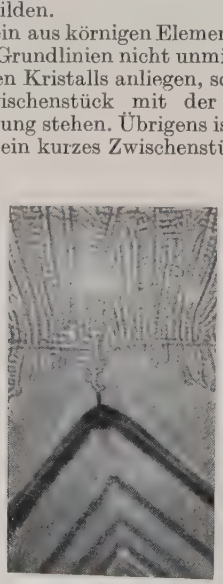


Abb. 7. Präparat aus subretinaler Flüssigkeit, dialysiert und mit einer Öse gesättigter NaCl-Lösung beimpft (Vg: 252×)

An Abb. 6 ist der verschiedene Befund zwischen linker und rechter Seite bemerkenswert: Links nur zwei Hauptstämme oder Stäbe mit ausgedehnten Verzweigungen; rechts hingegen sieben bis acht Stäbe mit nur kurzen Fortsätzen. Es besteht somit eine Art Kompensation, für welche ich noch weitere Beispiele anführen werde. Das oben erwähnte Zwischenstück entspringt — im Bilde nicht ersichtlich — einer der Ecke des induzierenden Kristalls entsprechenden Kerbe. Siehe diesbezüglich Abb. 5. Es ist zu bemerken, daß Abb. 7 einem Präparat subretinaler dialysierter und mit einer Öse gesättigter NaCl-Lösung beimpfter Flüssigkeit entstammt.

Zu Abb. 8a: Dieses Übersichtsbild, welches mit einem Vergrößerungsglas zu betrachten ist, zeigt sechs pyramidenförmige Kristalle. Jedem dieser Gebilde ist ein Areal zugeordnet, welches polygonal, gradlinig oder leicht bogenförmig begrenzt, vom Nachbarfeld durch kristallstrukturfreie Grenzstreifen getrennt ist. Diese Felder ausfüllend und radial zu den induzierenden Kristallen ausgerichtet, sind zahlreiche gerade oder leicht gekrümmte Linien zu sehen, welche aus aneinander gereihten Einzelelementen bestehen. Diese Einzelteile sind teils körniger Art, teils von Pfeilspitzenform. Ihre Größe nimmt distalwärts vom induzierenden Kristall zu. Verzweigungen teils fehlend, falls vorhanden nicht orthogonal zu den Hauptstämmen sondern fiederförmig. Vier der induzierenden Kristalle liegen im Kreuzungspunkt von als dunklere Linien hervortretenden Armen, welche den Ecken dieser Kristalle entsprechen. Als neuer Befund ist folgender bemerkenswert: In einigem Abstand von den induzierenden Kristallen, besonders im linken unteren Felde, sind peripherwärts an Größe zunehmende, von den beschriebenen knochenwirbelförmigen ableitbare, pagodendachförmige Einzelelemente zu sehen. Eine Anzahl dieser in etwa gleichem Abstand vom induzierenden Kristall befindlichen Elemente können sich seitlich aneinander lagern und zu einer Kette verbinden. Diese Ketten können mehrfach vertreten sein und sehr lange

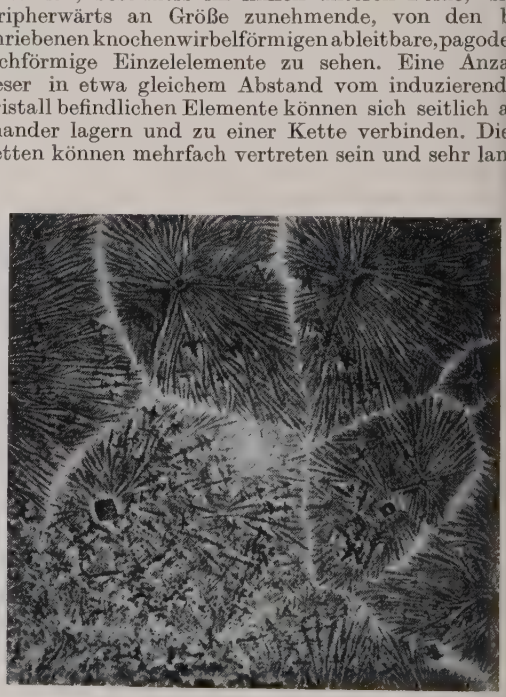


Abb. 8a. Material wie Abb. 7 (Vg: 45×)

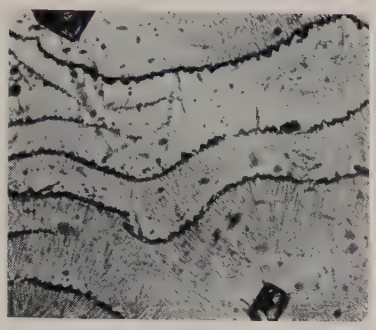


Abb. 8b. Material wie Abb. 9 (Vg: 45×)

nähernd konzentrische gezackte Linien bilden Abb. 8b).

Von den vorhergehenden Befunden ist ieser in dreifacher Weise verschieden: . dichte Aneinanderlagerung und man- elnde dendritische Verzweigung der Äste. . distalwärts vom induzierenden Kristall unehmende Größe der Einzelelemente. . seitlicher Zusammenschluß pagoden- achförmiger Einzelelemente zu Ketten. Die Gliederung des Präparates in Kristall- ereiche oder -felder ist besonders hervor- uheben.

Abb. 9 zeigt — bei stärkerer Vergrößerung — einige Details, die denen von Abb. 8a entsprechen. Die zentrale Binnenbildung ist an einigen nicht oder spärlich fieder- örmig verzweigten Stämmen zu erkennen. Diese Stäm- ne sind, im Gegensatz zu denen der Abb. 5—7, nicht iner Ecke des induzierenden Kristalls zugeordnet; es st sogar eine dreieckige, der Ecke entsprechende Fläche ristallstrukturfrei, wie auch ein der basalen Kante ntsprechender Flächenraum. Ferner sind einzelne Überkreuzungen von benachbarten Kristallstrukturen ntsprechenden Stäben zu erkennen, wie auch drei

bb. 9. Ausschnitt aus einem Präparat aus dialysiertem, erdünntem (1 : 10) menschlichem Blutserum, mit einer Öse gesättigter NaCl-Lösung beimpft (Vg: 252×)

dachförmige Verbreiterungen. Einzelelemente pfeilspitzenförmig, meist durch Zwischenräume gesondert, doch auch zu unregelmäßig höckerigen Stäben konfluierend, welche ganz kurze seitliche Anlagerungen zeigen, die eben den Aufbau dieser Stäbe aus Einzelelementen erkennen lassen. —

Die in der Beschreibung der Abb. 5—7 enthaltene Lagebeziehung der Kristallstrukturen zur Ecke des induzierenden Kristalls kann keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen. Dichte Packung der kristallinen Stäbe, welche aus distalwärts vom induzierenden Kristall an Größe zunehmenden Einzelteilen bestehen, ist mit einer dendritischen Verzweigung dieser Stäbe nicht vereinbar.

Abb. 10 zeigt einen großen Kristall von viereckiger Grundfläche. Rechts oben, längs eines Grates aufgereiht, eine Folge von viereckigen Platten, welche, mit homologen Flächen aneinander gelagert, einander über-

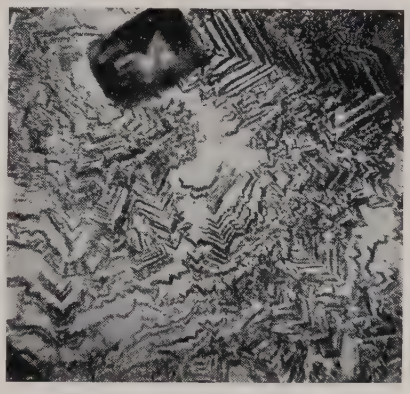


Abb. 10. Präparat aus dialysierter cerebrospinaler Flüssigkeit, mit einer Öse gesättigter NaCl-Lösung beimpft (Vg: 252×)

dachen. Es tritt dadurch an dieser Reihe eine z. T. gut erkennbare winklige parallele Schraffierung oder Strichelung zu Tage. Die kristallwärts offenen Winkel entsprechen nicht genau rechten Winkeln, auch entspricht ihre Lage nur annähernd den bezüglichen Grundkanten des Kristalls. Ähnliche kleinere und kürzere Reihen sind an zahlreichen anderen Stellen dieser Abb. zu erkennen. Ihre Beziehungen zu dem induzierenden Kristall sind meist nicht erfindlich. Lücken in diesen Systemen und deren seitliche Aneinanderlagerung geben manchen Stellen ein festungsplanartiges Aussehen. Links unten sind annähernd parallel gelagerte unregelmäßig gezackte Linien vorhanden, welche sich, ungefähr konzentrisch zum induzierenden Kristall, nach rechts oben verfolgen lassen. —

Es läßt sich dieser Abbildung und Beschreibung ein Beitrag zur Deutung von Strichelungen der Kristallstrukturen (siehe Abb. 5) entnehmen. Die längs eines Grates aufgereihten Plättchen haben keine korrekte Lagebeziehung zu dem Kanten-Eckensystem des großen Kristalles.

Zu Abb. 11: Kreuzförmige kristalline Gebilde mit teils langen Armen. An Zahl und Größe geringe, an den langen Armen eben angedeutete oder fehlende Verzweigungen, die, falls vorhanden, stets rechtwinklig vom Hauptast abgehen. Oberfläche und Begrenzung der Kristallstrukturen höckerig als Ausdruck einer Verschmelzung der Einzelelemente zu kryptokristallinen Gebilden. In der Abb. nicht gut sichtbare longitudinale rinnenförmige Vertiefungen. Sechsstrahlige sowie — im Bilde nicht enthaltene — dreistrahlige Gebilde und vereinzelte — durch Pfeile bezeichnete — longitudinale Spaltung der Kreuzarme in zwei Teile.

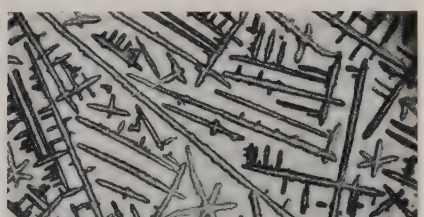


Abb. 11. Präparat aus dem tropfig entmischten Anteil des Glaskörpers eines Sechzigjährigen (Vg: 30×)

Sechs- und dreistrahlige kristalline Gebilde kommen nicht selten vor; Fünfstrahler sind hingegen sehr selten. Die oben erwähnte Zwiespaltung einiger Kreuzarme ist wohl als durchgreifende longitudinale Rinnenbildung aufzufassen.

Folgerungen

Die hier befolgten Versuchsbedingungen sind der Ausbildung größerer Kristalle nicht zuträglich. Die störenden Faktoren sind, neben leicht ersichtlichen physikalischen Ursachen, dem Gehalt an großen Molekülen der salzhaltigen Probeflüssigkeit zuzuschreiben. Dementsprechend sind in den hier untersuchten Präparaten kleine Kristalle zu sehen und Kristallstrukturen, welche eben hochgradig anomale Kristalle darstellen. Letzten Endes lassen sich diese Strukturen darauf zurückführen, daß das kristallbildende Material sich vorwiegend an die Kanten und Ecken des induzierenden Kristalles anlagert, zuungunsten der Flächenschichten dieses Kristalles. Die im Bereich eines induzierenden Kristalles sichtbaren Kristallstrukturen sind nicht nur ihrer Lage nach seinem Kanten-Eckensystem zugeordnet. Sie bestehen aus Einzelelementen, welche ursprüngliche verkleinerte und verzerrte Wiedergaben der Kanten-Eckenpartie des induzierenden Kristalles darstellen. Diese Einzelelemente sind, in regelmäßigen Abständen, zu Stäben aufgereiht, so daß eine schubweise rhythmische Anbildung dieser Elemente als wahrscheinlich anzunehmen ist.

Zusammenfassung

Unter den angegebenen Versuchsbedingungen treten in getrockneten Tropfen von Kochsalzlösungen pyramidenförmige Kristalle auf, welche von einem Hof schotterrasenartiger Kristallsplitter umgeben sind. In trockenen Tropfen hochmolekularer salzfreier Flüssigkeiten sind sogenannte Austrocknungs- oder Lacksprünge zu sehen. In hochmolekularen salzhaltigen Flüssigkeiten bilden sich eigentümliche Kristallstrukturen. Diese liegen im Bereich eines induzierenden Kristalles und sind als hochgradig anomale Kochsalzkristalle aufzufassen. Der oben erwähnte Bereich ist von einem analogen benachbarten durch kristallstrukturfreie Grenzstreifen geschieden. Die Kristallstrukturen bestehen aus längs geraden oder bogenförmigen Linien aufgereihten Einzelelementen und sind meist dendritisch oder fiederförmig verzweigt. Deren Hauptäste sind den Ecken des induzierenden Kristalles zugeordnet. Die erwähnten Einzelelemente sind als meist verkleinerte und der Form nach verzerrte reihen- und schubweise Wiederholungen des Kanten-Eckenteiles des induzierenden Kristalles zu erkennen. Die Größe des induzierenden Kristalles steht mit der Oberfläche seines Bereiches in keinem nachweisbaren Verhältnis. Es kommen Kristallstrukturen mit dichter sowie lockerer Lagerung der Hauptäste vor. Die erstgenannten haben kurze oder keine Verzweigungen, die zweiten sind dendritisch verzweigt. Unverzweigte Äste tragen öfters größere pagodendachförmige oder pfeilspitzenartige Einzelelemente, welche, seitlich aneinander gelagert, lange annähernd konzentrische kristalline Ketten bilden können. Diese Ketten können die Grenzstreifen zwischen benachbarten Kristallbereichen überbrücken. Die hier beschriebenen Kristallstrukturen sind für das Vorhandensein von großen Molekeln in der untersuchten salzhaltigen Mischflüssigkeit kennzeichnend. Sie sind nicht für eine oder die andere Körperflüssigkeit charakteristisch. Diese Kristallstrukturen beanspruchen ein allgemeineres Interesse. Die hier beschriebenen Versuche sind einer quantitativen Auswertung zugänglich.

Literatur

1) Coppo, A., Sperimentale **92** (1938).
2) Dold, H., Z. Immunitätsforsch. **31** (1921).
3) Koch, C., Annali ottalmolog. **78** (1952); Ophthalmologica **126** (1953); Ophthalmologica **127** (1954)
4) Lecomte du Noüy, P., Equilibre superf. d. sol. colloïdales (Paris 1929);
5) Leduc, St., in: Kopaczewki, W. Tr. de biocolloïdologie (Paris 1932).

Aus den Chemical Laboratories, University of Allahabad, Indien

Über die Eigenschaften hydratisierten Chromoxydes. Teil V

Konduktometrische Untersuchung der Fällung**)

Von Swarup Narain Tewari) und Satyeshwar Ghosh*

Mit 1 Abbildung

(Eingangen am 10. Dezember 1953)

Von verschiedenen Seiten ist gezeigt worden, daß die zur quantitativen Fällung eines wäßrigen Oxydes erforderliche Menge Alkali kleiner ist als die äquivalente. Auf Grund seiner ins einzelne gehenden Untersuchungen über die Fällung metallischer Hydroxyde meint Britton (1), daß zu geringer Alkalizusatz die Bildung basischer Salze bewirkt. Ähnliche Ansichten werden von Heubel (2), Dechamps (3), Pickering (4), M. Quintin (5), Haldar (6) und anderen vertreten, die alle auf die Anwesenheit basischer Salze bei solcher Fällung schließen. In einer Reihe Veröffentlichungen haben wir uns mit der Fällung wäßriger Oxyde beschäftigt (7—12). Die Beobachtungen der anderen Autoren wurden bestätigt. Wir können uns jedoch nicht vollständig der Hypothese über die Bildung eines basischen Salzes anschließen. Für zweiwertiges Kupfer, Nickel, dreiwertiges Eisen, Chrom, Aluminium und vierwertiges Zinn (7—12) haben wir nachgewiesen, daß die Anionenassoziation an den Niederschlag des wäßrigen Oxydes infolge hydrolytischer Adsorption vorherrschender ist als die Bildung eines chemisch definierten, basischen Oxydes. Erstmalig wiesen wir nachdrücklich auf die verschiedenen physikalischen und chemischen Eigenschaften der wäßrigen Oxyde hin (13—18), die durch bestimmte Alkalizusätze leicht bei der Fällung erreicht werden können. Hier berichten wir über Leitfähigkeitsmessungen an Fällungsmedien von wäßrigem Chromoxyd unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen.

Experimentelles

Anstelle einer Wheatstoneschen Brücke wurde eine Rowland-Walzenbrücke benutzt. Die Elektroden der Leitfähigkeitszelle waren zum Erreichen eines scharfen Minimums gut platiniert. Die Zelle wurde konstant temperiert. Bei der Bestimmung der Zellkonstante wurden die Ungleichmäßigkeiten des Brückendrahtes wenngleich diese gering waren, berücksichtigt. Der Draht wurde entsprechend der Konstante von der Leitfähigkeitszelle kalibriert. Die Kalibrierung erfolgte nach Wark (19), wie sie auch bereits von Ghosh und Jha (20) angewendet worden ist.

Eine m/100 Chromchloridlösung wurde hergestellt, gravimetrisch und volumetrisch kontrolliert, daneben eine Natriumhydroxydlösung (Merck) bekannter Konzentration. Zu je 5 cm³ der Chromchloridlösung wurden jeweils verschiedene Mengen Natronlauge gegeben und die Leitfähigkeit dieser Lösungen gemessen.

Das Probenvolumen war bei allen Versuchen 30 cm³. Die folgenden Tabellen geben die Meßwerte während der Fällungen bei verschiedenen Temperaturen wieder.

Diskussion

Der Kurvenverlauf zeigt, daß die Leitfähigkeit mit zunehmendem Alkalizusatz schrittweise abnimmt, durch ein Minimum geht, dann so lange konstant bleibt, bis eine bestimmte Alkalikonzentration überschritten ist und schließlich nach der vollstän-

*) Jetzige Anschrift: Chemical Examiners Laboratory, Agra, Indien.

**) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg/L.

Tabelle 1

Fällung von Chromhydroxyd bei 20° C

Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit · 10^{-4} mhos		Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit · 10^{-4} mhos	
1 : 0,0	6,6486		1 : 3,1	6,8015	
1 : 0,5	6,2902		1 : 3,2	6,8245	
1 : 1,0	6,3490		1 : 3,4	6,8642	
1 : 1,5	6,3336		1 : 3,6	7,2128	
1 : 2,0	6,4680		1 : 3,8	7,9100	
1 : 2,1	6,5884	←Trübung	1 : 4,0	8,1872	
1 : 2,4	6,5576		1 : 4,2	8,5036	
1 : 2,6	6,6825		1 : 4,4	9,0035	
1 : 2,8	6,8026		1 : 4,6	9,5690	←Beginn der
1 : 2,9	6,7924	←vollständige	1 : 4,8	10,2536	Dispersion
1 : 3,0	6,7718	Fällung	1 : 5,0	10,9998	

Tabelle 2

Fällung von Chromhydroxyd bei 30° C

Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$ mhos		Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$ mhos	
1 : 0,0	7,1488		1 : 3,1	7,1027	
1 : 0,5	6,5366		1 : 3,2	7,3318	
1 : 1,0	6,5476		1 : 3,3	7,8187	
1 : 1,5	6,4318		1 : 3,4	8,0765	
1 : 2,0	6,5318	←Trübung	1 : 3,5	8,6636	
1 : 2,1	6,5533		1 : 3,6	9,0645	
1 : 2,2	6,5622		1 : 3,7	9,1934	
1 : 2,4	6,5979		1 : 3,8	10,0526	
1 : 2,5	6,5621		1 : 3,9	10,2388	
1 : 2,6	6,6260		1 : 4,0	10,5968	
1 : 2,8	6,8435		1 : 4,5	12,0556	←Beginn der
1 : 2,9	6,8571	←vollständige	1 : 5,0	13,4905	Dispersion
1 : 3,0	6,9017	Fällung			

Tabelle 3

Fällung von Chromhydroxyd bei 40° C

Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$ mhos		Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$ mhos	
1 : 0,0	10,7094		1 : 3,0	9,7614	
1 : 0,5	10,0306		1 : 3,8	10,3915	
1 : 1,0	9,3705		1 : 3,4	11,2822	
1 : 1,5	9,3318		1 : 3,6	12,6548	
1 : 2,0	9,2459	←Trübung	1 : 3,8	12,9412	
1 : 2,2	9,5037		1 : 4,0	13,7424	
1 : 2,4	9,6053		1 : 4,5	15,2875	←Beginn der
1 : 2,6	9,5036		1 : 5,0	15,7696	Dispersion
1 : 2,8	9,3705	vollständige Fällung			

Tabelle 4

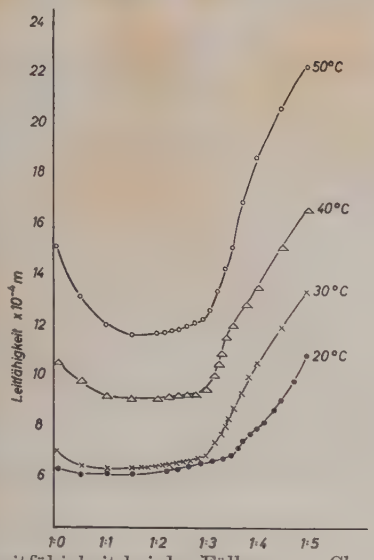
Fällung von Chromhydroxyd bei 50° C

Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$ mhos		Verhältnis $CrCl_3$: NaOH	Leitfähigkeit $\cdot 10^{-4}$ mhos	
1 : 0,0	15,3980		1 : 2,6	12,2990	←vollständige
1 : 0,5	13,0622		1 : 2,8	12,1716	Fällung
1 : 1,0	12,1580		1 : 3,0	15,5580	
1 : 1,5	11,9088		1 : 3,2	13,4274	
1 : 2,0	11,6074	←Trübung	1 : 3,4	14,5132	
1 : 2,1	11,8045		1 : 3,6	16,0612	
1 : 2,2	11,7543		1 : 3,8	16,8857	
1 : 2,3	12,1948		1 : 4,0	18,7925	
1 : 2,4	12,0962		1 : 4,5	20,6756	←Beginn der
1 : 2,5	12,1580		1 : 5,0	22,5120	Dispersion

digen Fällung wieder zu steigen beginnt. Bezeichnenderweise ist dieser Verlauf besonders bei der Fällungstemperatur von 50° C ausgeprägt, während bei 20 und 30° C die Leitfähigkeit sehr rasch absinkt und so lange praktisch konstant bleibt, bis die Fällungsreaktion des wäßrigen Chromoxydes vollständig abgeschlossen ist. Die Reaktion zwischen Chromchlorid und Natriumhydroxyd in Lösung kann so dargestellt werden:

$$CrCl_3 + H_2O = Cr(OH)Cl_2 + HCl$$
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Die Leitfähigkeit der Chromchloridlösung setzt sich zusammen aus der Gesamtleitfähigkeit des unhydrolysierten Chromchlorids, der der basischen Salze und der der freien Salzsäure. Für den unmittelbaren Abfall der Leitfähigkeit ist hauptsächlich die Neutralisation der freien Salzsäure und der Ersatz von Wasserstoff- durch Natriumionen



. 1. Leitfähigkeit bei der Fällung von Chromhydroxyd (mit NaOH)

antwortlich zu machen. In der wäßrigen omchloridlösung ist bei 20 und 30° C gleichsweise wenig freie Salzsäure vorden, so daß das Minimum dann auft, wenn das Verhältnis von Alkali zu om 0,5 zu 1,0 ist. Bei 50° C Fällungsperatur erscheint das Minimum erst, n dasselbe Verhältnis 2,0 zu 1,0 ist. ner muß bei dieser Temperatur die weitgrößte Menge hydrolysiert sein, nämso viel, daß zwei Mol Salzsäure frei den;

$$Cl_3 + 2\,H_2O = Cr(OH)_2Cl + 2\,HCl.$$

Bei den tieferen Temperaturen ist die dung des Salzes $Cr(OH)_2Cl$ wahrscheinnur teilweise erfolgt. Die Ergebnisse) der Experimente über die Fällung von omhydroxyd bei verschiedenen Konzentionen zeigen, daß der Verdünnungsfluß bei niedrigen Temperaturen gering ist. Dasselbe ist aus den Leitfähigkeitskurven ersichtlich. Bei niedrigen Temperaturen muß also die Hydrolyse ausgesprochen geringfügig sein. Diese Versuchsergebnisse bestätigen, daß bei der höheren Temperatur das Chromhydroxyd größtenteils hydrolisiert; sie bekräftigen ferner unsere Beobachtungen bei den Fällungsversuchen.

Wir danken Herrn Prof. N. R. Dhar D.Sc. (London und Paris), F.R.I.C., F.N.I., I.E.S. (Retd) Direktor Shila Dhar Institut für Bodenkunde und Vorstand der Chemischen Abteilung, Universität Allahabad, für sein lebhaftes Interesse und seine Ratschläge für die Arbeit.

Literatur

1) Britton, Ann. Reports. J. Chem. Soc. (1943).
2) Heubel, Ann. de chim. **4**, 699 (1949).
3) Dechamps, C. R. Acad. Sci., Paris. **226**, 179 (1948).
4) Pickering, J. Chem. Soc. **91**, 1981 (1907).
5) Quintin, M., J. Chim. Phys. **44**, 284 (1947).
6) Haldar, J. Ind. Chem. Soc. **23**, 147, 153 (1946).
7) Dey and Ghosh, ibid. **24**, 181 (1947).
8) Shaw and Ghosh, ibid. **27**, 679 (1950); **28**, 185 (1951).
9) Dey and Ghosh, ibid. **27**, 66 (1950).
10) Tewari and Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India, **19A**, 167 (1950); **20A**, 42 (1951).
11) Tewari and Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
12) Dey and Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India, **19A**, 158 (1950).
13) Tewari and Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951).
14) Tewari and Gosh, ibid. **127**, 27 (1952).
15) Tewari, S. N., ibid. **128**, 19 (1952).
16) Tewari, S. N., ibid. **129**, 140 (1952); **130**, 123 (1953).
17) Tewari, Dey and Ghosh, Z. anorg. Chem. **271**, 150 (1953).
18) Tewari and Ghosh, Proc. Ind. Sci. Cong., Abst. Part. III, **108**, 312 (1953).
19) Wark, J. Phys. Chem. **34**, 885 (1930).
20) Jha and Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **22**, 270 (1945).
21) Tewari, S. N., Doctorate Thesis (University of Allahabad 1952).

Aus dem Chemical Examiners Research Laboratory, Agra, Indien

Über die Eigenschaften hydratisierten Zinkoxydes Teil I.

Fällung des Oxydes unter verschiedenen Bedingungen.*)

Von Swarup Narain Tewari

(Eingegangen am 10. Dezember 1953)

Zur quantitativen Fällung eines wäßren Metalloxydes aus seiner Salzlösung ist erforderliche Alkalimenge nicht idenh mit der aus der Reaktionsgleichung echenbaren. (Tewari und Ghosh 1–2).

Wir haben auch die Eigenschaftsänderungen der hydratisierten Oxyde als Funktion der zur Fällung benutzten Alkalimenge untersucht (3–4), während Britton (5) sich mit den Fällungsbedingungen verschiedener unlöslicher Hydroxyde befaßt hat. Zur quantitativen Fällung ist immer weniger als die

*) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg/L.

theoretisch berechnete Alkalimenge erforderlich. Mit konduktometrischen Messungen bestätigte Heubel (6) neuerdings für eine Anzahl Fällungsreaktionen diese Befunde. Nach Meinung dieser Autoren sind die mit weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Alkali gefällten Niederschläge basisch. Nach unseren Befunden spielt neben der Bildung basischer Salze die Anionenadsorption an das Hydroxyd eine wichtige Rolle. Daher können wir uns nicht der Ansicht anschließen, daß bei der Fällung wohl definierte basische Salze resultieren. Hier soll über Eigenschaften des wäßrigen Zinkoxydes berichtet werden, das unter verschiedenen Bedingungen hergestellt wurde.

Experimentelles

Reines Zinkchlorid wurde in Wasser gelöst und bestimmt; desgl. wurden reine Natriumhydroxyd- und Ammoniumhydroxydlösungen in kohlensäurefreiem destilliertem Wasser gelöst und mit Standardsäuren eingestellt. Aus Zinkchloridlösungen bekannter Konzentrationen erfolgten Fällungen des wäßrigen Oxydes mit verschiedenen Alkalimengen. So wurde die zur vollständigen Fällung benötigte Alkalimenge getestet und in jedem Falle die Acidität oder Basizität des Filtrates ermittelt. Neben den Ausgangskonzentrationen wurden auch die Fällungstemperaturen variiert und die Neutralsalzwirkungen untersucht. Jede Probe hatte ein Volumen von 20 cm³.

Tabelle 1

$ZnCl_2$-Lösung 2,210 m	NaOH-Lösung 3,010 m		
	20° C	40° C	60° C
Äquivalente zur quantitativen Fällung des Zinks	1,70	1,65	1,60

Das Filtrat war in allen Fällen neutral.

Mit zehnfach verdünnten Ausgangslösungen ergaben sich folgende Verhältnisse:

Tabelle 2

$ZnCl_2$-Lösung 0,221 m	NaOH-Lösung 0,301 m		
	20° C	40° C	60° C
Äquivalente zur quantitativen Fällung des Zinks	1,76	1,72	1,67

Das Filtrat war in allen Fällen neutral.

Die Neutralsalzwirkung (Natriumchlorid und Natriumsulfat) zeigt Tabelle 3 und 4:

Tabelle 3

$ZnCl_2$-Lösung 2,210 m	NaOH-Lösung 3,010 m mit 5 cm³ NaCl-Lösung 1,0 m		
	20° C	40° C	60° C
Äquivalente zur quantitativen Fällung des Zinks	1,80	1,76	1,71

Das Filtrat war in allen Fällen neutral.

Tabelle 4

$ZnCl_2$-Lösung 2,210 m	NaOH-Lösung 3,010 m mit 5 cm³ Na_2SO_4-Lösung 0,5 m		
	20° C	40° C	60° C
Äquivalente zur quantitativen Fällung des Zinks	1,72	1,66	1,61

Wie die Tabellen 1—4 zeigen, ist die zur vollständigen Fällung des hydratisierten Oxydes erforderliche Alkalimenge stets kleiner als das entsprechende Äquivalent. Der Effekt wird mit steigender Temperatur und unter Einfluß von Neutralsalzen stärker. Nun erreicht aber die benötigte Alkalimenge dann den theoretischen Wert, wenn hinreichend verdünnte Zinkchloridlösungen vorliegen.

Tabelle 5 und 6 geben die Ergebnisse der Fällungen mit Ammoniumhydroxyd wieder.

Tabelle 5

$ZnCl_2$-Lösung 2,210 m	NH_4OH-Lösung 1,660 m		
	20° C	40° C	60° C
Äquivalente zur quantitativen Fällung des Zinks	1,68	1,64	1,60

In allen Fällen war das Filtrat neutral.

Bei zehnfacher Verdünnung:

Tabelle 6

$ZnCl_2$-Lösung 0,221 m	NH_4OH-Lösung 0,166 m		
	20° C	40° C	60° C
Äquvalente zur quantitativen Fällung des Zinks	1,73	1,70	1,65

In allen Fällen war das Filtrat neutral.

Abweichend von den Ergebnissen über die Fällung hydratisierten Chromoxydes (1) benötigen wir hier zur vollständigen Ausfällung geringere Mengen Ammoniumhydroxyd, als den Äquivalenten entspräche. Das ist deshalb verständlich, weil Zink keine Amine wie Chrom bildet.

Die folgenden Tabellen geben die Ionenadsorptionswerte für die Niederschläge wieder, die aus Zinkchloridlösung mit Ammoniumhydroxyd gefällt worden sind. Die experimentellen Einzelheiten sind dieselben wie oben.

Wir haben verschiedentlich auf die wichtige Rolle der Adsorption für die Fällung hydratisierter Oxyde hingewiesen (7—10). Daher berichten wir hier über entsprechende Experimente am Zinkoxyd. Zu je 10 cm³ Zinkchloridlösung wurden in 100 cm³ Meßkölbchen bei konstanter Temperatur verschiedene Alkalimengen gegeben, und jede Probe wurde auf 100 cm³ aufgefüllt. Nach einstündiger Temperierung wurden in der über-

Tabelle 7

Konzentration der Zinkionen: 4,420 mgM, der Chlorionen: 8,840 mgM
Temperatur 20° C

Eingangskonzentration (mgM)		Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit (mgM)			An den Niederschlag adsorbierte Menge (mgM)		
Na^+	OH'	Na^+	OH'	Cl'	Na^+	OH'	Cl'
16 · 4236	16 · 4236	16 · 2130	10 · 5830	6 · 2937	0 · 2106	5 · 8406	2 · 5463
17 · 2700	17 · 2700	16 · 9848	11 · 3949	6 · 2997	0 · 2852	5 · 8751	2 · 5403
18 · 1164	18 · 1164	17 · 7518	12 · 2159	6 · 3065	0 · 3646	5 · 9005	2 · 5335
18 · 9628	18 · 9628	18 · 5123	13 · 0196	6 · 3140	0 · 4505	5 · 9432	2 · 5260

Tabelle 8

Konzentration der Zinkionen: 4,420 mgM, der Chlorionen: 8,840 mgM
Temperatur 40° C

Eingangskonzentration (mgM)		Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit (mgM)			An den Niederschlag adsorbierte Menge (mgM)		
Na^+	OH'	Na^+	OH'	Cl'	Na^+	OH'	Cl'
16 · 4236	16 · 4238	16 · 2431	10 · 6231	6 · 3000	0 · 1805	5 · 8005	2 · 5400
17 · 2700	17 · 2700	17 · 0196	11 · 4399	6 · 3035	0 · 2504	5 · 8301	2 · 5365
18 · 1164	18 · 1164	17 · 7914	12 · 2660	6 · 3074	0 · 3250	5 · 8504	2 · 5326
18 · 9628	18 · 9628	18 · 5590	13 · 0718	6 · 3152	0 · 4038	5 · 8910	2 · 5248

Tabelle 9

Konzentration der Zinkionen: 4,420 mgM, der Chlorionen: 8,840 mgM
Temperatur 60° C

Eingangskonzentration (mgM)		Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit (mgM)			An den Niederschlag adsorbierte Menge (mgM)		
Na^+	OH'	Na^+	OH'	Cl'	Na^+	OH'	Cl'
16 · 4236	16 · 4236	15 · 7030	10 · 7030	6 · 3046	0 · 1453	5 · 7206	2 · 5354
17 · 2700	17 · 2700	17 · 0485	11 · 5200	6 · 3070	0 · 2115	5 · 7500	2 · 5330
18 · 1164	18 · 1164	17 · 8289	12 · 3379	6 · 3110	0 · 2875	5 · 7785	2 · 5290
18 · 9628	18 · 9628	18 · 6013	13 · 1612	6 · 3196	0 · 3615	5 · 8016	2 · 5204

Tabelle 10

Konzentration der Zinkionen: 4,420 mgM, der Chlorionen: 8,840 mgM
Temperatur 20° C

Eingangskonzentration (mgM)		Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit (mgM)			An den Niederschlag adsorbierte Menge (mgM)		
NH_4^+	OH'	NH_4^+	OH'	Cl'	NH_4^+	OH'	Cl'
12 · 2435	12 · 2435	9 · 2585	7 · 8867	6 · 5950	2 · 9850	4 · 3568	2 · 2450
12 · 6966	12 · 6966	10 · 0230	8 · 2310	6 · 5970	2 · 6736	4 · 4656	2 · 2430
13 · 1497	13 · 1497	10 · 8473	8 · 4965	6 · 5988	2 · 3024	4 · 6532	2 · 2412
13 · 6028	13 · 6028	11 · 7572	8 · 6376	6 · 6004	1 · 8456	4 · 9652	2 · 2396

Tabelle 11

Konzentration der Zinkionen: 4,420 mgM, der Chlorionen: 8,840 mgM
Temperatur 40° C

Eingangskonzentration (mgM)		Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit (mgM)			An den Niederschlag adsorbierte Menge (mgM)		
NH_4^+	OH'	NH_4^+	OH'	Cl'	NH_4^+	OH'	Cl'
12 · 2435	12 · 2435	9 · 4799	8 · 0060	6 · 5988	2 · 7636	4 · 2375	2 · 2412
12 · 6966	12 · 6966	10 · 1836	8 · 3677	6 · 6006	2 · 5130	4 · 3289	2 · 2394
13 · 1497	13 · 1497	10 · 9623	8 · 6425	6 · 6024	2 · 5074	4 · 1872	2 · 2376
13 · 6028	13 · 6028	11 · 8148	8 · 9189	6 · 6048	1 · 7880	4 · 7839	2 · 2352

Tabelle 12

Konzentration der Zinkionen: 4,420 mgM, der Chlorionen: 8,840 mgM
Temperatur 60° C

Eingangskonzentration (mgM)		Ionenkonzentration in der überstehenden Flüssigkeit (mgM)			An den Niederschlag adsorbierte Menge (mgM)		
NH_4^+	OH'	$*NH_4^+$	OH'	Cl'	$*NH_4^+$	OH'	Cl'
12 · 2435	12 · 2435	9 · 6480	8 · 1179	6 · 6030	2 · 5955	4 · 1256	2 · 2370
12 · 6966	12 · 6966	10 · 3251	8 · 4988	6 · 6048	2 · 3715	4 · 1978	2 · 2352
13 · 1497	13 · 1497	11 · 0649	8 · 8065	6 · 6068	2 · 0848	4 · 3432	2 · 2332
13 · 6028	13 · 6028	11 · 9006	9 · 0218	6 · 6092	1 · 7022	4 · 5810	2 · 2308

stehenden Flüssigkeit Chlor-, Wasserstoff- und Hydroxylionen bestimmt (Volumetrisch). Natrium wurde als Chlorid bestimmt. Bei bekannten Ausgangskonzentrationen ergeben sich damit die adsorbierten Mengen. Siehe Tabelle 7—12.

Diskussion

Die Abweichung der zur vollständigen Fällung hydratisierten Zinkoxydes erforderlichen Natriumhydroxydmenge von der theoretisch erwarteten kann der zunehmenden Hydrolyse des Zinksalzes mit anschließender Fällung eines basischen Salzes auf Grund der Alkalizusätze zugeschrieben werden. Diese Erklärung wird auch von Britton (5) gegeben. Sie wird weiterhin durch unsere Ergebnisse über Fällung bei höheren Temperaturen unterstützt. Dann führen noch geringere Mengen Alkali zum quantitativen Niederschlag. Es ist interessant, daß bei verdünnten Zinkchloridlösungen die zur quantitativen Fällung benötigte Alkalimenge sich der theoretisch erforderlichen nähert, obwohl die Hydrolyse hierbei auch begünstigt wird. Diese Tatsache weist darauf hin, daß neben der Hydrolyse, die eben zum basischen Salz führt, andere Faktoren die jeweils erforderliche Alkalimenge beeinflussen. Die Tabellen 7—9 zeigen die Bedeutung der Ionenadsorption mit der besonders auffälligen Natrium- und Chloradsorption in diesem Falle. Die adsorbierte Chlorionenmenge ist bei kleinen zur Fällung verwendeten Alkalikonzentrationen größer als bei Fällung mit starken Alkalikonzentrationen. Umgekehrtes gilt für Natrium. Wird also die erforderliche Alkalimenge zur Fällung zugesetzt, dann ist die Chlorionen-Adsorption größer als die des Natriums. Unsere Messungen über den Neutralsalzzusatz beweisen dies, weil hier die zur vollständigen Fällung erforderliche Alkalimenge sehr stark abnimmt. Auf Grund des amphoteren Charakters des wäßrigen Zinkhydroxydes adsorbiert der Niederschlag bevorzugt Chlorionen. Dadurch werden Hydroxylionen frei, die weiteres hydratisiertes Zinko fällen.

Dieselben Verhältnisse für die Ch ionen-Adsorption zeigen sich in den Tabe 10—12 (Fällung mit Ammoniumhydrox wo die anomale Ammoniumionen-Ads tion aus den bereits diskutierten Grün erfolgt.

Bekanntlich ist Zinkhydroxyd ampho Daher hängt die Adsorption von Anio oder Kationen von der jeweiligen Was stoffionenkonzentration des Mediums (12, 13). So überwiegt im Alkalischen Adsorption basischer Ionen, wie Natri während im gleichen Falle die Chloradso tion vermindert ist. Für die Fällung ei wäßrigen Oxydes haben daher die Fällu bedingungen starken Einfluß auf den che schen Charakter des Niederschlages.

Über weitere Untersuchungen die Fragen soll in späteren Veröffentlichun berichtet werden.

Die Autoren danken Herrn Dr. N. Gh tak D. Sc. Chemical Examiner to Gove ment für sein lebhaftes Interesse an Arbeit und sein Entgegenkommen bei Experimenten.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß die zur Fällung hydratisie Zinkoxydes aus Zinkchlorid-Lösung erforderliche Al menge geringer ist als die theoretisch erforderliche M ge. Die Niederschläge wurden mit Natriumhydro und Ammoniumhydroxyd ausgefällt. Ferner li Untersuchungen über Kationen- und Anionenads tion an den Niederschlägen vor. Das Zinkoxyd adsorb dann schwächer Kationen, wenn größere Mengen Al zur Fällung benutzt wurden. Die Adsorptionskapaz des wäßrigen Oxydes nimmt mit steigender Fällu temperatur ab.

Literatur

1) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Proc. Natl. Ac Sci., India, **19 A**, 167 (1950).

2) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Kolloid-Z., 69 (1951).

3) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India, **20 A**, 42 (1951).
4) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Kolloid-Z., **127**, 27 (1952).
5) Britton, H. T. S., Annual Reports „Chemical Society" 1943.
6) Heubel, Ann. Chim., **4**, 699 (1949).
7) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Kolloid-Z., **124**, 31 (1952).
8) Tewari, S. N., Kolloid-Z., **128**, 19 (1952).
9) Tewari, S. N., Kolloid-Z., **129**, 140 (1952).
10) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Kolloid-Z., **130**, 167 (1953).
11) Dey, A. K. u. S. Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India, **15 A**, 143 (1946).
12) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Ibid., **21 A**, Suppl. 29 (1952).
13) Tewari, S. N. u. S. Ghosh, Ibid., **21 A**, Suppl. 41—52 (1952).

Aus dem Department of Chemistry, University of Allahabad, Indien

Über die amphotere Natur hydratisierten Aluminiumoxydes und die Bestimmung seines isoelektrischen Punktes**)

Von Swarup Narein Tewari) und Satyeshwar Ghosh*

(Eingegangen am 10. Dezember 1953)

Aluminiumhydroxyd, das frisch aus einer Salzlösung mit Alkalien oder Ammoniumhydroxyd gefällt wurde, löst sich leicht in Säuren und Alkalien zu den entsprechenden Salzen. Von Alkalien wird es zu einem negativ geladenen Sol peptisiert, was seine amphotere Natur unterstreicht. Mit zunehmender Alterung ändert sich seine Adsorptionskapazität unter gleichzeitiger Abnahme der Löslichkeit in Alkalien und Säuren. Wir haben verschiedentlich gezeigt (1—6), daß der amphotere Charakter des wäßrigen Oxydes von den zur Fällung benutzten Alkalimengen abhängig ist. Die Ionenadsorption ist eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums (7—8). Wir haben auch die Adsorption saurer und basischer Farbstoffe an hydratisiertes Chromoxyd untersucht (9) und Schwankungen in den adsorbierten Farbstoffmengen festgestellt. Diese Differenzen der Adsorptionskapazitäten verschiedener Proben wurden auf Grund ihrer verschiedenen chemischen Reaktionsfähigkeit diskutiert.

Tonerde wird als Beizmittel benutzt. Lange Zeit wurden diese Lacke für definierte chemische Verbindungen zwischen Farbstoff und Oxyd gehalten. Diese Annahme beruht auf der Beobachtung, daß große Mengen saurer Farbstoffe, in denen das Anion das gefärbte Radikal ist, von sauren Beizen aufgenommen werden. So nimmt Tonerde unter geeigneten Bedingungen das saure Alizarin auf und sollte nach den bisherigen Vorstellungen ein definiertes Aluminium-Alizarat bilden.

*) Jetzige Adresse: Chemical Examiners Laboratories, Agra, Indien
**) Übersetzt von Dr. K. Jäckel, Marburg/L.

Bekanntlich hängt die Ionenadsorptionsfähigkeit amphoterer Stoffe wie der Proteine von der Wasserstoffionenkonzentration der Suspension ab. Loeb (10) hat für Gelatine die Aufnahme von Silber- bzw. Ferrocyanidionen aus den entsprechenden Salzlösungen nachgewiesen, wenn der p_H-Wert des Mediums entweder kleiner oder größer ist als 4,7. Bisher scheinen kaum Arbeiten über die Ermittlung des isoelektrischen Punktes von wäßrigem Aluminiumoxyd vorzuliegen, die auf der Untersuchung der Adsorption saurer und basischer Farbstoffe in verschieden sauren Suspensionen basieren. Darüber soll die vorliegende Veröffentchung berichten.

Experimentelles

Drei Sorten Proben (*A*, *B* und *C*) hydratisierten Aluminiumoxydes wurden durch Fällung mit unzureichenden, äquivalenten überschüssigen Alkalimengen hergestellt. Nach Filtration wurden die Niederschläge so lange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine Ionen mehr nachweisbar waren. Dann wurden sie zu einer wäßrigen Suspension aufgeschwemmt. Die Aluminiummenge jeder Probe war gleich (als Al_2O_3: 4,44 g/l). Zu je 2 ml Suspension wurden aus einer Mikrobürette verschiedene Volumina m/100 Natronlauge bzw. Schwefelsäure gegeben. In diese Suspensionen mit verschiedenen p_H-Werten kamen je 2 ml Farbstofflösung (Fuchsin, Methylenblau, Malachitgrün, Orange II usw.) und Wasser bis 10 ml Gesamtvolumen der Proben. Am darauffolgenden Tage wurde der Niederschlag abfiltriert, bis zur Farblosigkeit des Filtrats gewaschen und die Probenfarbe bestimmt. Aus Raummangel beziehen sich die folgenden Tabellen nur auf die Fuchsinadsorption.

Nach Tabelle 1—3 verschiebt sich der isoelektrische Punkt der frisch gefällten Proben *A*, *B* und *C* ins alkalische Gebiet. Das wird noch deutlicher, wenn die Niederschläge hinreichend lange Zeit gealtert sind. Die Wasserstoffionenkonzentration

Tabelle 1
Adsorption von Fuchsin (basisch) an Probe A
Temperatur 25° C

Endkonzentration der Säure bzw. des Alkali in der Mischung	Prüfung der Farbe: des Niederschlages	der überstehenden Flüssigkeit
$2{,}5 \times 10^{-4}$ m NaOH	tiefrot	farblos
2,0 m NaOH	tiefrot	farblos
1,5 m NaOH	tiefrot	farblos
1,0 m NaOH	tiefrot	farblos
0,5 m NaOH	tiefrot	farblos
Neutral		
$0{,}5 \times 10^{-4}$ m H_2SO_4	tiefrot	farblos
1,0 m H_2SO_4	tiefrot	farblos
1,5 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
2,0 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
2,5 m H_2SO_4	hellrot	hellrot

Tabelle 2
Adsorption von Fuchsin (basisch) an Probe B
Temperatur 25° C

Endkonzentration der Säure bzw. des Alkali in der Mischung	Prüfung der Farbe: des Niederschlages	der überstehenden Flüssigkeit
$2{,}5 \times 10^{-4}$ m NaOH	tiefrot	farblos
2,0 m NaOH	tiefrot	farblos
1,5 m NaOH	tiefrot	farblos
1,0 m NaOH	tiefrot	farblos
0,5 m NaOH	tiefrot	farblos
Neutral		
$0{,}5 \times 10^{-4}$ m H_2SO_4	hellrot	hellrot
1,0 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
1,5 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
2,0 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
2,5 m H_2SO_4	hellrot	hellrot

Tabelle 3
Adsorption von Fuchsin (basisch) an Probe C
Temperatur 25° C

Endkonzentration der Säure bzw. des Alkali in der Mischung	Prüfung der Farbe: des Niederschlages	der überstehenden Flüssigkeit
$2{,}5 \times 10^{-4}$ m NaOH	tiefrot	farblos
2,0 m NaOH	tiefrot	farblos
1,5 m NaOH	tiefrot	farblos
1,0 m NaOH	tiefrot	farblos
0,5 m NaOH	hellrot	hellrot
Neutral	hellrot	hellrot
$0{,}5 \times 10^{-4}$ m H_2SO_4	hellrot	hellrot
1,0 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
1,5 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
2,0 m H_2SO_4	hellrot	hellrot
2,5 m H_2SO_4	hellrot	hellrot

der isoelektrischen Proben wurde elektrometrisch mit einer Antimonelektrode bestimmt. Siehe Tabelle 4.

Der isoelektrische Punkt der Probe *C* liegt im Alkalischen, während der der anderen Proben im Sauren liegt. Mit zunehmender Alterung verschiebt er sich in jedem Falle ins alkalische Gebiet. Die obige Tabelle zeigt das unterschiedliche Verhalten der Proben *A*, *B* und *C*. Probe *A* kann nur Anionen saurer Farbstoffe adsorbieren, wenn das Medium schwach sauer ist, während *C* bei p_H 7 adsorbiert. Probe *B* liegt ihren Eigenschaften nach zwischen *A* und *B*. Es sei daran erinnert, daß Probe *A* etwas saureren Charakter hat, der im schwachsauren Medium unterdrückt wird, ehe Anionen eines Farbstoffes adsorbiert werden können. Die gleiche Probe, mit Alkaliüberschuß gefällt (1), zeigt große Adsorptionskapazität für Kationen, während die mit Alkaliunterschuß gefällte Probe *C* Anionen gut adsorbiert, da sie vorwiegend basischen Charakter hat. Bei ihr wurde auch eine ziemliche Chlorionenassoziation während der Herstellung festgestellt. Unabhängig davon, ob die Proben längere Zeit im Wasser altern, oder durch Erwärmen verschiebt sich der isoelektrische Punkt mit zunehmender Alterung in jedem Falle in Richtung auf das alkalische Gebiet. Daher muß sich die feste Oberfläche mit der Alterung verändern, und man kann interessanterweise schließen, daß der saure Charakter des wäßrigen Aluminiumoxydes rascher abklingt als der basische. Das stimmt mit unseren Beobachtungen der Alterungsgeschwindigkeit verschiedener Proben überein. Danach altert Probe *A* mit vorwiegend saurem Charakter schneller.

Tabelle 4
Isoelektrischer Punkt hydratisierten Aluminiumoxyde
Temperatur 25° C

Probe	p_H bei gewöhnlicher Temperatur	p_H nach langsamer Alterung über 4 Monate	p_H nach rascher Alterung durch Erhitzen
A	5,08	5,78	6,79
B	6,63	7,06	7,28
C	7,29	7,32	7,43

Literatur

1) Tewari und Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India **19A**, 167 (1950); **20A**, 42 (1951).
2) Dey und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **24**, 101 (1947).
3) Shaw und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 679 (1950); **28**, 185 (1951).
4) Shaw, Dey und Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India **19A**, 71 (1950).
5) Dey und Ghosh, J. Ind. Chem. Soc. **27**, 66 (1950); Proc. Natl. Acad. Sci., India **17A**, 93 (1948); **19A**, 158 (1950).
6) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 69 (1951).
7) Dey und Ghosh, Proc. Natl. Acad. Sci., India **15A**, 143 (1946).
8) Tewari und Ghosh, Z. phys. Chem. (im Druck).
9) Tewari und Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951).
10) Loeb, Proteins and the theory of colloidal behaviour (New York 1922), Seite 28.

Aus der Coloristischen Abteilung der Farbenfabriken Bayer A.G. Leverkusen

Über optische Messungen an automatischen kontinuierlichen Verdünnungsreihen

Von H. J. O. Breitner

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 25. Juni 1954)

Für die Untersuchung stofflicher Eigenhaften in Abhängigkeit von der Konzenation werden üblicherweise diskontinuierhe Verdünnungsreihen angesetzt. In sehr elen Fällen, speziell beim Vorliegen kolloer Systeme, muß eine große Anzahl verhieden konzentrierter Einzelansätze herstellt und untersucht werden, da die gendenen Kurven ein oder mehrere Maxima nd Minima aufweisen. Derartige Vorbeitungen sind — besonders wenn sie nigermaßen sorgfältig durchgeführt wern sollen — langwierig und mit der Mögchkeit verschiedener Fehler behaftet. Zur ereinfachung und Beschleunigung dieser rbeiten wurde eine selbst zusammenstellure Anordnung benützt, in welcher die erdünnung in definierter Weise automasch und kontinuierlich während der essung erfolgen kann.

Folgende Anforderungen wurden an die pparatur gestellt: konstante, vom Flüsgkeitsspiegel des Vorratsgefäßes unabingige Zulaufgeschwindigkeit der Verinnungsflüssigkeit; intensive und konante Durchmischung in der Meßküvette; ührer außerhalb des Meßbereiches; Vereidung von Luftblasen im Meßbereich nd von Schaum und Oberflächenwellen der Küvette; Vermeidung des Verritzens der Lösung, da durch späteres bspülen durch die inzwischen verdünnte ösung Fehler entstehen würden; Vermeiung von unerwünschter Sedimentation, ufrahmung oder sonstiger Diskontinuitenbildung auch bei längeren Meßreihen; chter Verschluß der Küvette, damit der ufende Ausstoß der Lösung nicht durch bsaugen, sondern durch Überdruck erlgen kann, um weitere kontinuierliche essungen anschließen oder um Fraktionen ffangen zu können; variable Größe der eßzelle durch einfachen Austausch der üvette; leichte Reinigungsmöglichkeit zw. Ersetzbarkeit der Küvette; Meßmögchkeit für durchfallendes, seitlich abgeugtes und nach vorn zurückgestrahltes cht; hohe Reproduzierbarkeit, damit die fgenommenen Eichkurven für quantitative kolorimetrische, nephelometrische und fluorometrische Analysen herangezogen werden können.

In der schematischen Zeichnung (Abb. 1) und der Photographie (Abb. 2) sind die Einzelteile der Verdünnungsküvette gezeigt: die zu verdünnende Ausgangslösung wird in die Glasküvette *A* gebracht; die Verdünnungsflüssigkeit gelangt aus einem (nicht gezeigten) Vorratsgefäß oberhalb *B* in das Niveaugefäß *C* und durch die Leitung D in die Küvette; die Zulaufgeschwindigkeit kann durch einen Präzisionshahn oder durch eine in die Leitung *D* eingesetzte Kapillare geregelt bzw. konstant gehalten werden; der Überlauf von *C* wird in der Wulffschen Flasche *E* aufgefangen; zwecks Ausschluß der Luftkohlensäure sind die Gefäße *C* und *E* mit dem Natronkalkturm *F* verbunden; der auf die Kü-

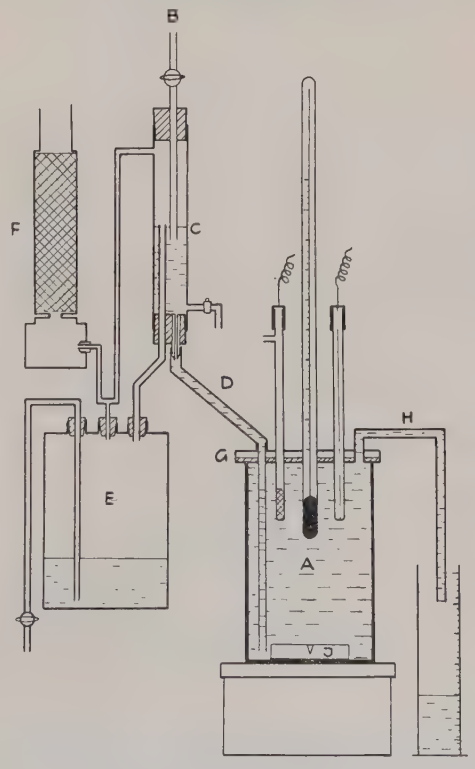


Abb. 1. Schematische Darstellung der Apparatur
Erklärung s. Text

Abb. 2. Ansicht des Apparates

vette A aufsetzbare Kunststoffdeckel G enthält auf der unteren Seite einen Gummibelag als Dichtung; außer der Lösungsmittelzuführung D befindet sich in dem Deckel G der Abfluß H und z. B. ein Thermometer und zwei Elektroden zur p_H-Messung; die Durchmischung erfolgt durch den Magnetrührer J.

Für die Auswertung der durch laufende Ablesung oder Registrierung gewonnenen Verdünnungskurven gilt folgender Ansatz:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{A}{B\,C}c, \qquad [1]$$

in welchem c = Ausgangskonzentration der Lösung,
t = Verdünnungszeit,
A = Verdünnungsgeschwindigkeit,
B = Ausgangsvolumen und
C = apparative Konstante

bedeuten.

$C\,(>1)$ würde nur im theoretischen Falle idealer Durchmischung bei einem unendlich kleinen Lösungsvolumen den Wert 1 erreichen. Aus dem Ansatz (1) läßt sich in bekannter Weise die Abklingkurve

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\frac{A}{B\,C}t} \qquad [2]$$

ableiten.

Aus (2) ergibt sich die Zeit t, die erforderlich ist, um eine gewünschte Konzentration c_t zu erreichen, als

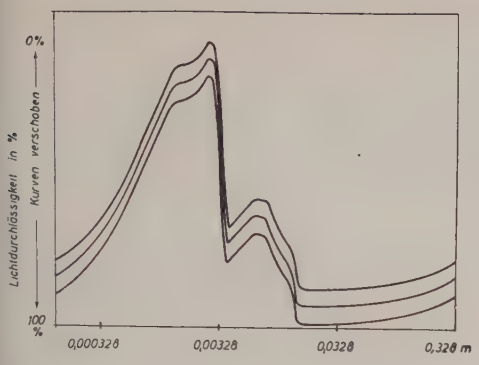
$$t = 2{,}303\,\frac{B\,C}{A}\log\frac{c_0}{c_t}. \qquad [3]$$

Die Verdünnungsgeschwindigkeit A wird bei jeder Meßreihe bestimmt, um eine Kontrolle über die ordnungsmäßige Durchführung zu besitzen. Die Durchmischung ist abhängig u. a. von der Gefäß- und Rührerform und -größe, der Rührgeschwindigkeit, Rührerlage, Stellung des Zulaufrohres, von der Zulaufgeschwindigkeit und der Dichte, Viskosität und Temperatur des Verdünnungsmittels. Der apparative Faktor C wurde mehrfach durch Vergleich diskontinuierlicher und kontinuierlicher Messungen bestimmt und bei der vorliegenden Anordnung zu 1,141 gefunden.

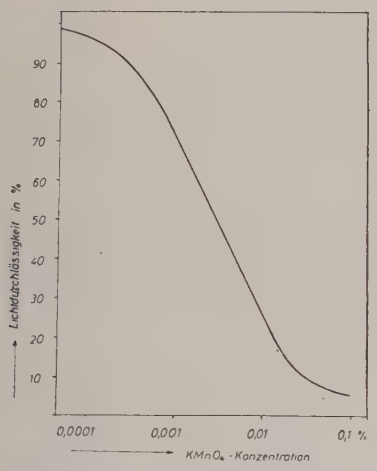
Für die quantitative Auswertung der Registrierkurven empfiehlt es sich, außer gelegentlichen Zeitmarken vor und nach der Registrierung der Verdünnungsreihe die 0- und 100-Skalenteil-Ausschläge als Bezugs- (und evtl. auch während der Messung als Kontroll-) größen zu belichten. Zur Vereinfachung der Ablesung der Zeit- bzw. Konzentrationswerte bei veränderter Verdünnungsgeschwindigkeit erwies sich ein auf ein geeignetes Gummiband aufgetragener Maßstab als zweckmäßig. Der bei beständigen Systemen angestellte Vergleich kontinuierlicher Verdünnungsreihen mit einzeln angesetzten Konzentrationsreihen zeigte gelegentlich nichtreproduzierbare Abweichungen, die bei stärkerer Verdünnung wieder verschwanden, woraus wir auf fehlerhaftes Ansetzen bei den diskontinuierlichen Reihen schließen möchten. Die von Parallelbestimmungen automatischer Verdünnungsreihen erhaltenen Kurven waren praktisch deckungsgleich (Abb. 3).

Als Beispiele für Messungen mit der beschriebenen Apparatur werden die Abb. 4 bis 11 gegeben.

In Abb. 4 ist die kolorimetrisch gemessene Lichtdurchlässigkeit einer Kaliumpermanganat-Verdünnungsreihe eingetragen. Wie man sieht, ist das Lambert-Beersche Gesetz in einem weiten Bereich gültig.



ɔb. 3. Zur Demonstration der Reproduzierbarkeit



bb. 4. Kolorimetrische Messung der Lichtdurchlässigkeit bei Kaliumpermanganat

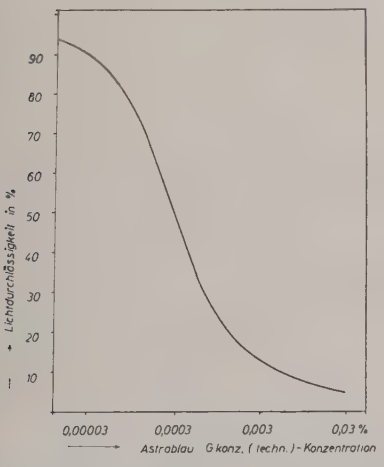


Abb. 5. Wie Abb. 4 für Astrablau G (techn.)

In Abb. 5 dagegen erkennt man, daß bei Astrablau *G* konz. (techn.) diese Linearität nur in einem relativ engen Bereich besteht.

Abb. 6 enthält eine entsprechende Kurve für gereinigtes Astraphloxin *FF* extra, die bei Verdünnung mit Äthanol erhalten wurde.

Abb. 7 zeigt eine Kurve, bei der die Lichtdurchlässigkeit einer automatischen Verdünnungsreihe einer Mastixdispersion aufgenommen wurde.

Besonders eingehend wurden mit der vorliegenden Apparatur Trübungsmessungen von Natriumoleat-Konzentrationsreihen durchgeführt*). Die hervorragende Reproduzierbarkeit ist bereits in Abb. 3

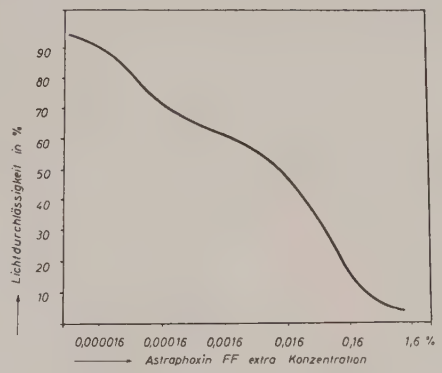


Abb. 6. Wie Abb. 5 für Astraphloxin FF extra in Äthanol

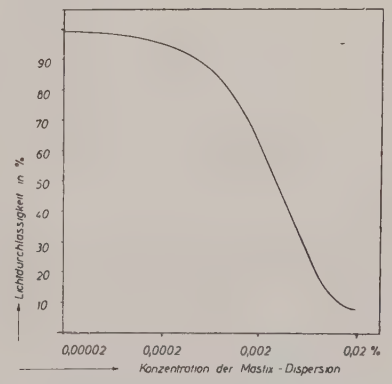


Abb. 7. Lichtdurchlässigkeit von Mastixdispersionen

gezeigt. Vergleicht man diese Kurven z. B. mit von P. Ekwall angegebenen Natriumoleat-Trübungskurven (2),(3), so stellt man übereinstimmend fest, daß — von höheren Konzentrationen kommend — zunächst eine geringe Trübung auftritt, die bei weiterer Verdünnung zurückgeht, bis schließlich

*) Es wurde nicht die Helligkeit des Tyndall-Lichtes, sondern die des durchfallenden Lichtes gemessen, wie es z. B. auch J. M. Lambert (1) bei seinen Trübungsmessungen tat.

bei kleinen Konzentrationen ein zweites, sehr starkes Trübungsmaximum zu beobachten ist. Die Schwankungen der Höhe und der Lage der Maxima und des Minimumwertes der verglichenen Kurven können bei der Unterschiedlichkeit der verwendeten Produkte nicht überraschen. Eine weitere Parallele besteht zu den von J. Powney und D. O. Jordan (4) und G. Stainsby und A. E. Alexander (5) gemessenen und den von M. A. Cook (6) berechneten Hydrolysekurven von Natriumoleat.

Zur Untersuchung des eventuellen Einflusses der Keimbildung wurden Natriumoleat-Verdünnungsreihen mit fallender Ausgangskonzentration durchgeführt. Wie man in Abb. 8 erkennt, verändert sich die Kurvenform in der Weise, daß die Maxima stark eingedrückt werden. Die Ursache hierfür ist in einer Voralterung bzw. Verschleppung von Keimen bei den konzentrierteren Ausgangslösungen zu suchen. Bei einer quantitativen Auswertung dieser Kurven ist die Viskositätserhöhung bei konzentrierteren Natriumoleat-Lösungen zu berücksichtigen.

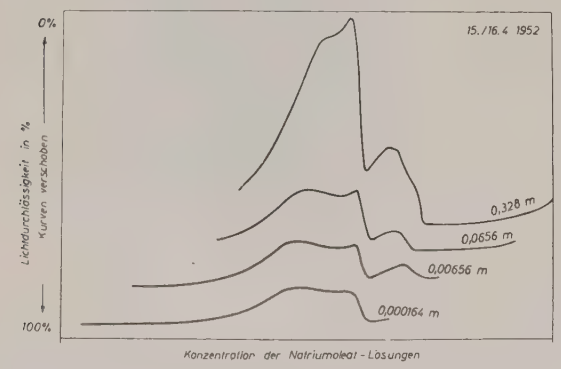


Abb. 8. Na-Oleat-Verdünnungsreihe mit fallender Ausgangskonzentration

Eine spätere Wiederholung der in Abb. 3 gezeigten Messungen lieferte das in Abb. 9 gegebene Bild: bei ebenfalls sehr guter Reproduzierbarkeit verschwindet das zweite, große Maximum fast völlig. Um diese Abweichung zu klären, wurde eine größere Anzahl von Verdünnungsreihen mit verschiedenartigen Wasserproben durchgeführt. Dabei ergab sich der überraschende Befund, daß die Kurven bei zunehmender Freiheit des Wassers von Kohlensäure schließlich die in Abb. 10 gezeigte Form annehmen, d. h., daß bei der Verdünnung keinerlei Trübung mehr auftritt. Durch

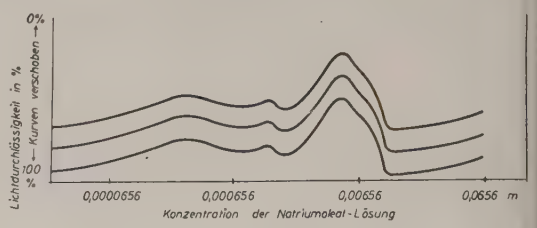


Abb. 9. Wiederholung der Messung von Abb. 3 (Na-Oleat), Reproduzierbarkeit gut, Form gegenüber den Kurven von Abb. 3 verändert

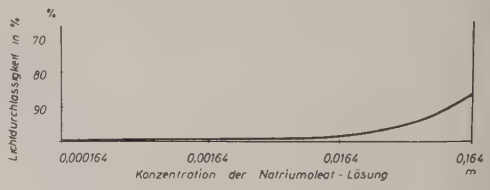


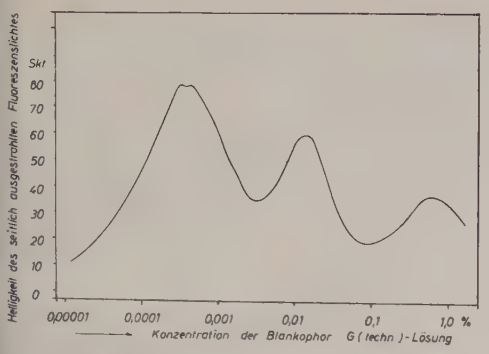
Abb. 10. Dasselbe wie Abb. 3 und 9, jedoch mit CO_2-freiem Wasser

das zu diesem Zweck verwandte doppeltdestillierte Wasser wurde nach mehrstündigem Auskochen während des Abkühlens zwei bis drei Stunden lang CO_2-freie Luft durchgesogen.

Schließlich wurde eine sehr große Anzahl von Verdünnungsreihen gemessen, bei denen Herkunft, Alter und gegebenenfalls die Konzentration des Ausgangsproduktes (Ölsäuren, Natriumoleate), Alter und Konzentration der Stamm- bzw. Ausgangslösung, die Verdünnungsgeschwindigkeit, die Temperatur, die Zusammensetzung der Verdünnungslösung (aq. dest, aq. bidest, CO_2-freies aq. dest bzw. aq. bidest, Pufferlösungen verschiedener p_H-Werte, Salzzusätze) variiert wurden.

Da der Kohlensäureeinfluß bei den untersuchten Systemen alle anderen Variablen bei weitem übertraf, soll von der Mitteilung des umfangreichen Kurvenmaterials Abstand genommen werden.

Als Beispiel für Fluoreszenzmessungen soll die Abb. 11 gegeben werden. Es wurde die Intensität des seitlich ausgestrahlten Fluoreszenzlichtes einer mit Quecksilberlicht angeregten Blankophor *G* (techn.)-Verdünnungsreihe registriert. Es ergaben sich drei Maxima steigender Intensität, die die Farben braun, grün und blau zeigten. Der Sattel im dritten Maximum war reproduzierbar. Wurde eine einzeln angesetzte Lösung der Konzentration des niedrigsten (blauen) Maximumwertes mit Kochsalz versetzt, so änderte sich die Fluoreszenz-



bb. 11. Fluoreszenzstrahlung von Blankophor G (techn.) als Verdünnungsreihe

arbe in die des zweiten Maximalwertes: rün.

Eine nähere Untersuchung, ob die Kurenform meßtechnisch bedingt, in verchiedenen Fluoreszenzmöglichkeiten des Ioleküls begründet oder durch Aggregation n den verschiedenen Konzentrationsbeeichen herbeigeführt ist, wurde noch nicht urchgeführt.

Grundsätzlich erscheint die einfache und chnelle Durchführung automatischer, kontinuierlicher Verdünnungsreihen — besonders bei empfindlichen oder komplizierten Systemen — nicht nur für optische, sondern auch für andersartige Messungen, die in Abhängigkeit von der Konzentration durchgeführt werden sollen, empfehlenswert, da sie (bei einfachster mathematischer Behandlung) helfen, viele Fehlerquellen zu vermeiden.

Zusammenfassung:

Es wird eine einfache Methode zur automatischen Durchführung kontinuierlicher Verdünnungsreihen beschrieben und eine Anzahl von Anwendungsbeispielen gegeben. Bei Natriumoleat-Lösungen wurde gefunden, daß bei völligem Ausschluß der Luftkohlensäure bei der Verdünnung konzentrierter Lösungen keine Trübung auftritt.

Literatur:

1) Lambert, J. M., J. Colloid Sci. **2**, 479—493 (1947).
2) Ekwall, P., Om Ytaktiviteten hos Lösningar av högmolekylära Fettsyvors Natriumsalter (Helsingfors 1927).
3) Ekwall, P., Kolloid-Z. **80**, 77—100 (1937) bzw. **77**, 320—333 (1936).
4) Powney, J. und D. O. Jordan, Trans. Faraday Soc. **43**, 363—371 (1938).
5) Steinsby, G. und A. E. Alexander, Trans. Faraday Soc. **45**, 585—597 (1949).
6) Cook, M. A., J. Physic. Colloid Chem. **55**, 383 bis 402 (1951).

Aus der Association pour les Études Texturales, Brüssel, Belgien

Sedimentvolumina von polydispersem Schiefer

Von W. R. Ruston und F. Halla

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juli 1954)

Einleitung

Gelegentlich einer Untersuchung, deren Aufgabe es war, die optimalen Betriebskennzahlen der Waschwasserkläranlage eines Steinkohlenbergbaues zu ermitteln, wurde das Flockungsvermögen von Kationen verschiedener Wertigkeit, sowie die erzielten Sedimentationsgeschwindigkeiten und -volumina suspendierter Schieferschlämme vergleichend gemessen.

Die untersuchten Schieferproben stammen aus der Zeche „Helchteren & Holder“ (Campine) und wiesen folgende mineralogische Zusammensetzung auf:

2% Illit $(Si_{8-y}Al_y)\,O_{20}\,(OH)_4\,K_y\,(Al_4Fe_4Mg_4Mn_6)$
0% Kaolinit $Si_4\,Al_4\,O_{10}\,(OH)_8$
8% Quarz

Infolge eines hohen Basenaustauschvermögens von 20—40 mval/100 g wird wohl der Illit vorwiegend das kolloidchemische Verhalten des Schiefers bestimmen; Kaolinit tauscht nur 3—15 mval/100 g aus (1).

Von den zahlreichen einschlägigen Untersuchungen kommt die Arbeit von Kandilarow (2) in ihrer Zielsetzung und Substanzauswahl der vorliegenden wohl am nächsten. Im Gegensatz zu Kandilarow, der Elektrolytkonzentrationen im Bereiche von 0 bis 1000 mval/l verwendete, brachten wirtschaftliche Erwägungen, die der vorliegenden Arbeit zugrunde lagen, eine Einschränkung auf einige wenige mval/l mit sich. Es wird also hier nur der kritische Konzentrationsbereich untersucht, in dem Kandilarow — beim Kaolin — ein bis zwei Maxima des Sedimentvolums beobachten konnte; ein derartiges Verhalten wurde jedoch am Kohlenschiefer nicht beobachtet. Der bis zum Grenzwert mono-

tone Verlauf der Sedimentationskurven ähnelt vielmehr dem vom genannten Autor an Bodenpulvern festgestellten Verhalten.

Versuchsführung

Von Hand aussortierte, kohlefreie Stücke des Schiefers wurden nach genügender Vorzerkleinerung 24 Stunden trocken und weitere 24 Stunden unter Wasser in einer Kugelmühle gemahlen. Die in der Wiegnerschen Fallröhre durchgeführte Teilchengrößenbestimmung ergab die in Tabelle 1 dargestellte Verteilung.

Tabelle 1

Größenverteilung des Schieferpulvers in der Stammsuspension

über 20 μ	7,8%	5—6 μ	4,0%
15 — 20 μ	4,7%	4—5 μ	5,5%
10 — 15 μ	9,9%	3—4 μ	9,5%
8 — 10 μ	7,3%	2—3 μ	11,0%
7 — 8 μ	6,7%	0—2 μ	27,5%

Diese Stammsuspension diente für alle im folgenden beschriebenen Sedimentationsversuche, wobei die jeweils verwendeten Mengen auf 100 g Trockensubstanz pro Liter eingestellt wurden. Die Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeiten und der Volumina erfolgte in graduierten Standzylindern von 500 oder 1000 cm³, die zu je sechs bis zwölf Stück vor einem von rückwärts diffus beleuchteten Schirm aufgestellt waren. Alle Versuchsdaten waren auf transparenten Schildern über den einzelnen Zylindern verzeichnet; zur Zeitregistrierung diente eine elektrische Synchronuhr, die ebenfalls im Blickfelde angebracht war. Nach gleichzeitiger Zugabe der Fällmittel zur Zeit t_o wurde die gesamte Versuchsanordnung in regelmäßigen Zeitabschnitten mittels einer Kleinbildkamera aufgenommen. Auf diese Weise war es möglich, bei geringstem Arbeits- und Zeitaufwand und ohne schriftliche Protokollführung umfangreiche Versuchsreihen durchzuführen.

Zur Auswertung der Versuchsergebnisse dienten ausschließlich die entwickelten Filmstreifen, die alle wesentlichen Versuchsdaten enthielten und außerdem noch sekundäre Erscheinungen, wie z. B. den Trübungsgrad der überstehenden Flüssigkeit zu jedem Zeitpunkt zu messen gestatteten.

Versuchsergebnisse

Die Wirkung verschiedener Valenz der Kationen ist für die Konzentration 0,016N in Abb. 1 wiedergegeben. Dabei sind die Grenzkurven *a*, *b*, *c*, *d* bzw. mit Fe^{+++} ($FeCl_3$), Al^{+++} (K-Alaun), Ca^{++} ($CaCl_2$) und Fe^{++} ($FeSO_4$) erhalten. Zwischen *c* und *d* ordnen sich die Kurven der übrigen zweiwertigen Elektrolyte, deren Wirkung untersucht wurde ($MgSO_4$, $MgCl_2$, CaO), und auch das $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ ein.

Die Sedimentationsgeschwindigkeit, gemessen als die Sinkgeschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ der oberen Grenze des Sediments, zeigt bereits nach 30 Minuten bei den zweiwertigen Elektrolyten viel höhere Werte als bei den

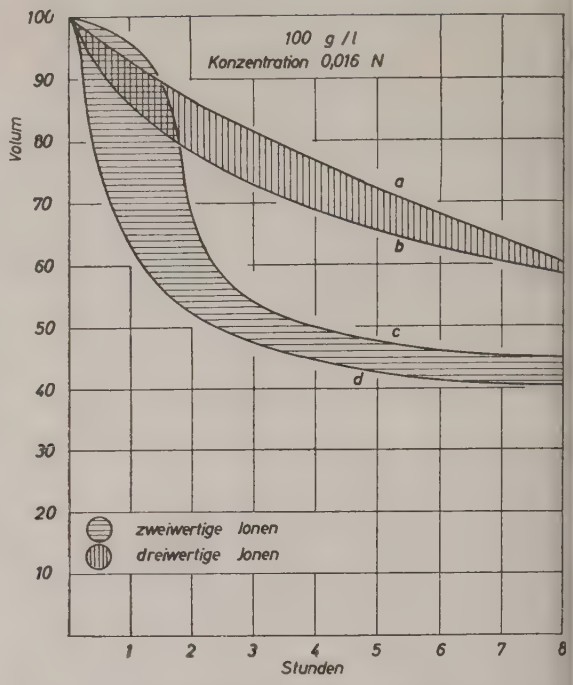


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der Sedimentvolumina einer Schiefersuspension bei Flockung durch zwei- und dreiwertige Kationen

dreiwertigen. Das überlegene Fällungsvermögen der dreiwertigen Elektrolyte gegenüber den zweiwertigen wird nicht bei der hohen Konzentration der Abb. 1 augenscheinlich. Dagegen tritt in 0,002 N K-Alaunlösung innerhalb einer Stunde bereits teilweise Ausflockung ein, während die übrigen untersuchten Elektrolyte bei gleicher Konzentration noch unwirksam bleiben.

Einen singulären Fall stellt das Ferriammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3$ dar, dessen Lösungen sich unter vergleichbaren Konzentrationen viel eher wie die eines zweiwertigen Elektrolyten verhalten. Dies ist aus dem Vergleich von Abb. 2 und Abb. 3 zu ersehen. Die Vermutung, daß die ausflockende Wirkung hier nicht von den Fe^{+++}-Ionen sondern von Komplexionen $2\,Fe^{+++} + SO_4^{--} \rightleftharpoons (Fe_2 \cdot SO_4)^{4+}$ ausgehe, hat in den bekannten Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsanomalien dieser Lösungen (3) eine Stütze.

Die Einteilung der Elektrolyte in diskrete Wertigkeitsklassen hinsichtlich der Zeitabhängigkeit des Sedimentvolums könnte direkt zum Nachweis solcher Komplexbildungen herangezogen werden.

Die Wirksamkeiten der zweiwertigen Kationen sind untereinander sehr ähnlich,

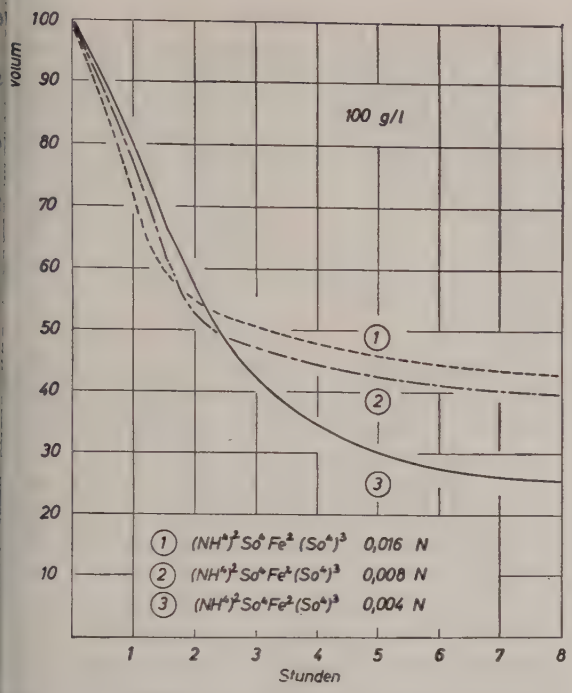


Abb. 2. Sedimentvolumina bei Flockung durch verschiedene Konzentrationen von Ferriammonalaun

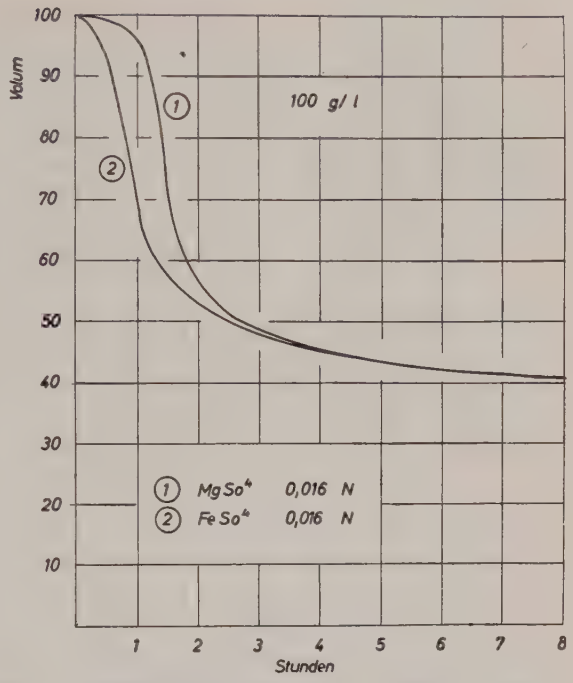


Abb. 4. Sedimentvolumina bei Flockung durch gleiche Konzentrationen von $MgSO_4$ und $FeSO_4$

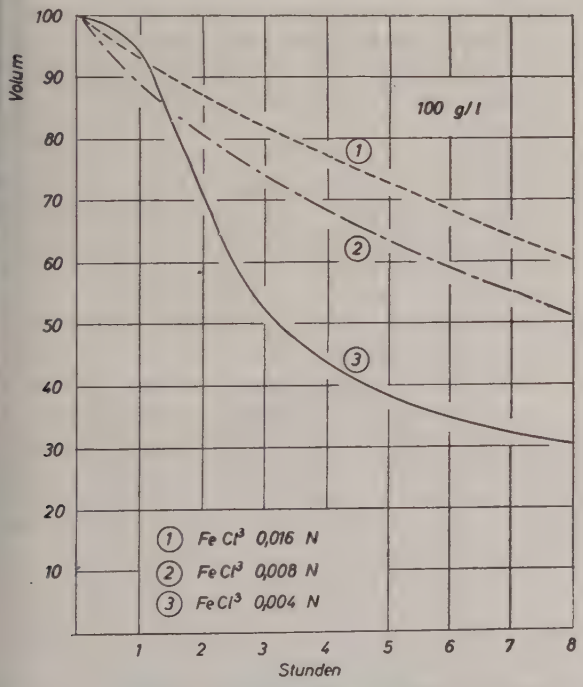


Abb. 3. Sedimentvolumina bei Flockung durch verschiedene Konzentration von $FeCl_3$

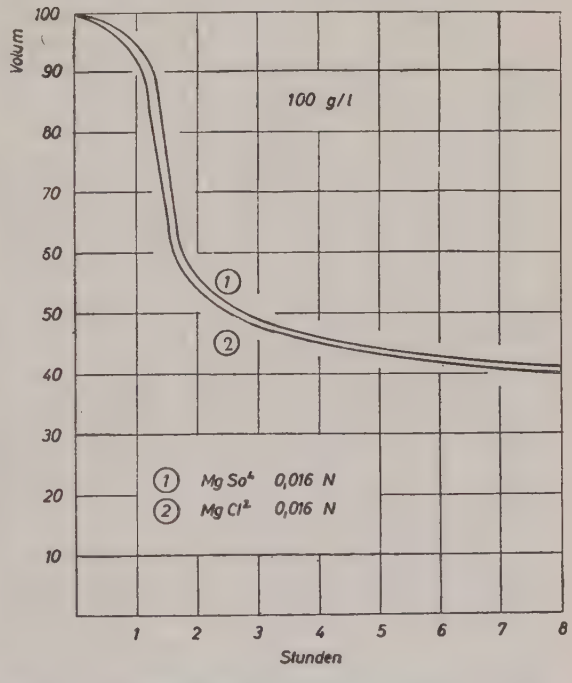


Abb. 5. Sedimentvolumina bei Flockung durch gleiche Konzentrationen von Mg SO_4 und $MgCl_2$

wie ein Vergleich zwischen $MgSO_4$ und $FeSO_4$ (Abb. 4) lehrt. Ähnliches haben Van Schuylenborgh und Veenenbos (4) bereits beobachtet. Der geringe Einfluß der speziellen Natur des Anions auf die Flockung ist aus Abb. 5 ersichtlich; dies gilt sogar für so verschiedene Anionen wie OH^- und SO_4^{--} (Abb. 6). Bei höherem Verdünnungsgrad rücken die Kurven jedoch deutlicher auseinander (Abb. 7).

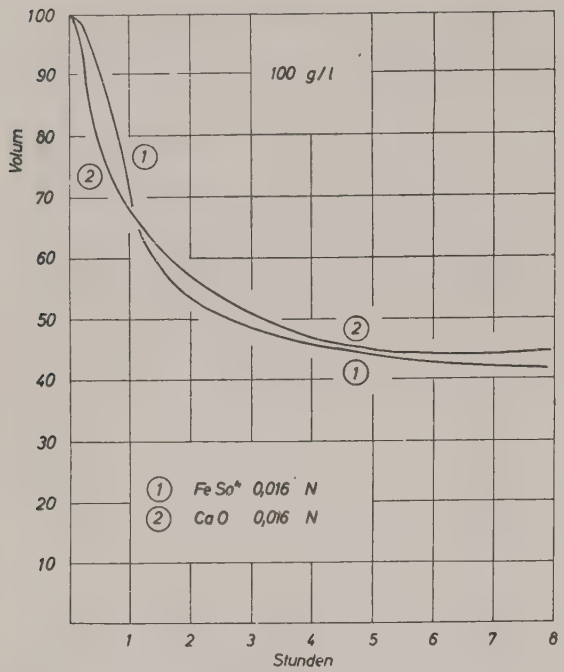


Abb. 6. Sedimentvolumina bei Flockung durch gleiche Konzentrationen von $FeSO_4$ und CaO

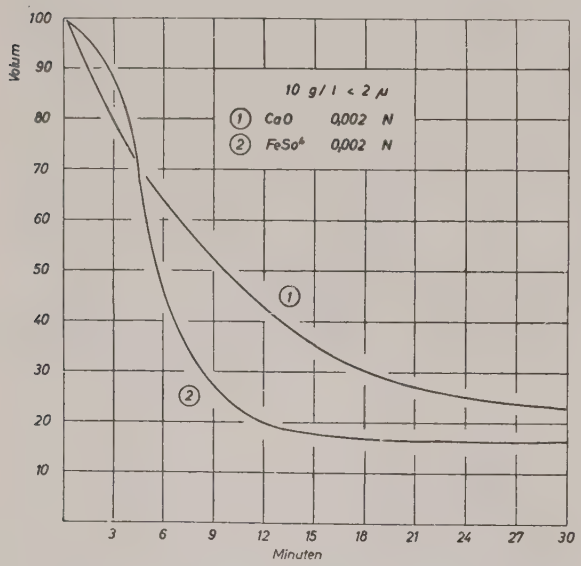


Abb. 7. Sedimentvolumina wie in Abb. 6, jedoch bei geringerer Konzentration von Suspension und Elektrolyt

Zwischen p_H und Sedimentationsvolum besteht keine eindeutige Beziehung. Tabelle 2 enthält die entsprechenden Werte für die verschiedenen Fällmittel bei einer Konzentration 0,016 N. (Das p_H der Stammsuspension betrug 7,72).

Der Einfluß eines HCl-Zusatzes ist in den Abb. 8 und 9 dargestellt; Ersatz von

Tabelle 2.

Sedimentvolumina und p_H-Werte acht Stunden nach Zugabe der Fällmittel

Fällungsmittel	p_H	Sed. Vol. %
$FeCl_3$	3,20	60
Fe-Amm.-Sulfat	4,20	42
K-Alaun	4,25	58
$FeSO_4$	5,7	41
$MgCl_2$	7,10	40
$CaCl_2$	7,10	44
$MgSO_4$	7,40	41
CaO	11,35	44

$CaCl_2$ durch $FeSO_4$ ändert, wie man sieht, den Verlauf der Kurven 1 und 2 kaum, während Kurve 3 näher gegen die Ordinatenachse rückt.

Die von Egolf und McCabe (5) unterschiedenen zwei Perioden der Sedimentation, die lineare oder Absetzperiode und die Kompressionsperiode, in welch letzterer das Sediment sein Volum unter dem Eigengewicht vermindert, kommen in den dargestellten Kurven deutlich zum Ausdruck. Unter Umständen ist jedoch eine, diesen beiden Perioden vorangehende Phase zu erkennen, in welcher ein stetiges Wachstum der Flocken aus den koagulierenden Primärteilchen stattfindet. Nach Erreichen ihrer maximalen Größe, die von jeweiligen Versuchsbedingungen abhängt, sedimentieren die Flocken in einem gewissen Zeit-

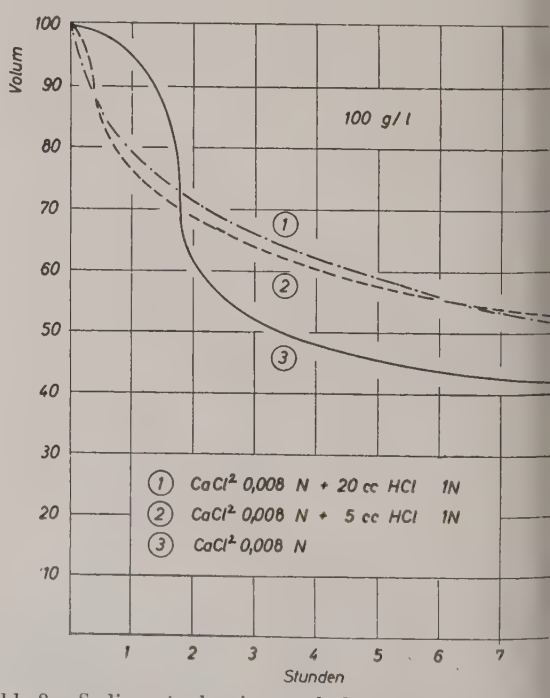


Abb. 8. Sedimentvolumina, erhalten durch $CaCl_2$ (0,008 N) mit und ohne HCl-Zusatz

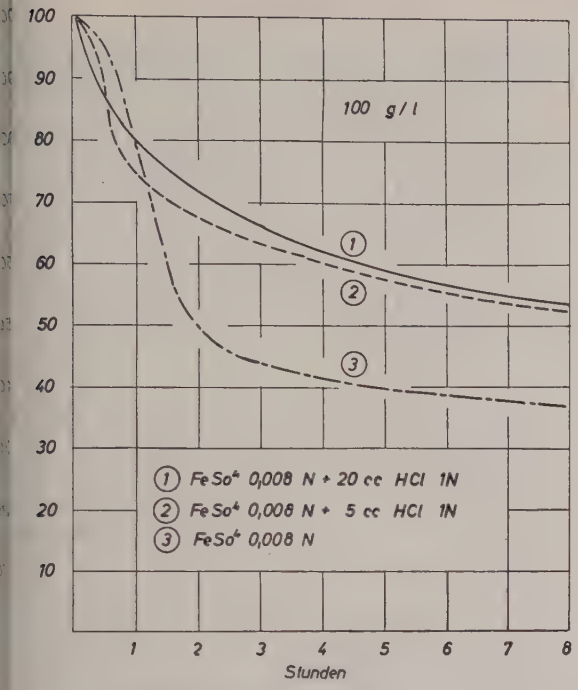


Abb. 9. Sedimentvolumina, erhalten durch $FeSO_4$ (0,008 N) mit und ohne HCl-Zusatz

Intervall etwa linear nach dem Stockesschen Gesetz (vgl. Abb. 1, Kurve c; Abb. 3, Kurve 3; Abb. 4, Kurve 1; Abb. 5; Abb. 8, Kurve 3).

Diese Wachstumsperiode tritt vorwiegend bei Verwendung zweiwertiger Elektrolyte auf, während sie bei dreiwertigen nur in Fällen hoher Verdünnung des Fällmittels erkennbar wird; bei höheren Konzentrationen dreiwertiger Elektrolyte setzt unmittelbar die Kompressionsperiode ein (Abb. 3). Als einziger zweiwertiger Elektrolyt der hier untersuchten Reihe ist es das CaO, bei dem bei allen Konzentrationen die Wachstumsperiode fehlt. Dieser Umstand wird besonders deutlich durch die Abb. 7 wiedergegeben, welche die Sedimentationskurve einer Schieferfraktion $< 2\ \mu$, eingestellt auf 10 g Trockensubstanz im Liter, unter Verwendung von 0,002 N CaO und 0,002 N $FeSO_4$ als Fällmittel, wiedergibt. Am deutlichsten getrennt erscheinen die drei Perioden in den Kurven der Abb. 5; innerhalb des Volumsbereiches von 90% bis 60% verläuft die Sedimentation dort streng linear mit der Zeit.

Die Wachstumsperiode kann natürlich nie vollständig wegfallen; wenn sie in den Kurven nicht in Erscheinung tritt, ist dies nur auf ihre kurze Dauer zurückzuführen. Die Eigenschaften der während der Wachstumsperiode gebildeten Sekundärteilchen oder Flocken bestimmen wesentlich den Verlauf der Sedimentation und das spätere Verhalten des Sediments. Die einzelne, während der Wachstumsperiode gebildete Flocke dürfte sich wahrscheinlich wie ein erstarrtes Gel verhalten, dessen Dichte und Festigkeit von den zwischen den Primärteilchen wirksamen Haftkräften abhängen. (Vgl. K. Endell und U. Hofmann (6); die Vermutung, daß die Primärteilchen in thixotropen Gelen sich gegenseitig berühren und so ein zusammenhängendes, festes Gerüst bilden, ist kürzlich von U. Hofmann und Mitarb. (7, 8) experimentell nachgewiesen worden.)

Starke Haftkräfte bewirken die Bildung sperriger, weiträumiger Flocken, die infolge ihrer geringen Dichte langsam sedimentieren und deren hohe Festigkeit zu geringer Kompressibilität des Sediments, also zu hohem Sedimentvolum Anlaß gibt. Schwache Haftkräfte zwischen den Primärteilchen begünstigen die Bildung von dichten, mechanisch wenig widerstandsfähigen Sekundäraggregaten, die rasch sedimentieren und sich durch erhöhte Kompressibilität auszeichnen. Die Stärke der zwischen den Primärteilchen wirksamen Haftkräfte hängt einerseits von der Wertigkeit und andererseits von der Konzentration der fällenden Ionen ab. Der Einfluß dieser Größen auf das Sedimentvolum kommt in Abb. 10 deutlich zum Ausdruck. Man sieht sowohl den durch die verschiedene Wertigkeit hervorgerufenen Unterschied in der Kompressibilität des Sediments, als auch den Einfluß der Konzentration. Die kleinsten Sedimentvolumina werden innerhalb des untersuchten Bereiches bei der geringsten Elektrolytkonzentration erreicht, die noch eine vollständige Ausflockung der Suspension bewirkt (Schwellenwertskonzentration). Es hängt dies wohl mit der von Hermans und Overbeek (9) behandelten Aufblähung der Sekundärteilchen infolge der Aufladung zusammen.

In Abb. 11 ist die vom Sediment aufgenommene Elektrolytmenge (für den Fall von $FeSO_4$) als Funktion der Ausgangskonzentration dargestellt; es handelt sich dabei, wie man sieht, um eine einfache Adsorptionsisotherme.

Am Ende einer Versuchsreihe, bei welcher die verschiedenen Elektrolyte in der Konzentration 0,016 N zur Anwendung ge-

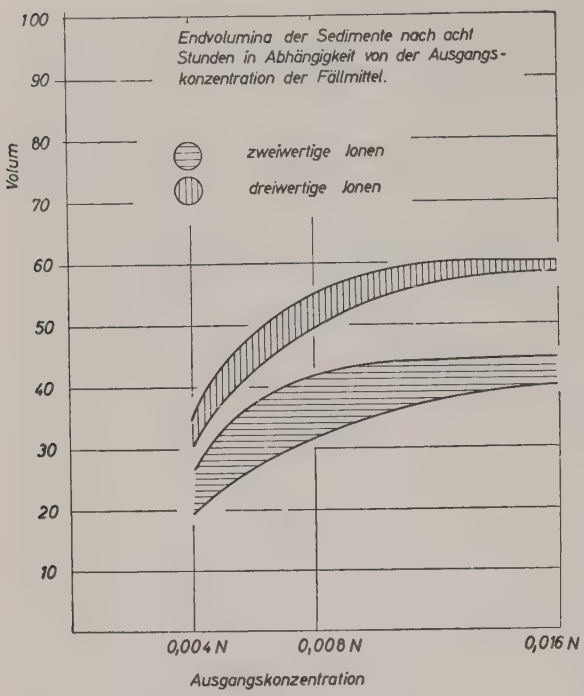


Abb. 10. Endvolumina nach 8 Stunden für zwei- und dreiwertige Kationen in Abhängigkeit von deren Konzentration

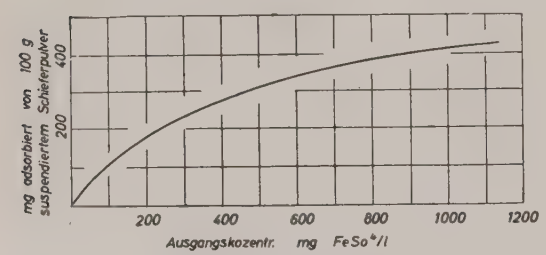


Abb. 11. Vom Sediment adsorbierte Menge des Elektrolyten ($FeSO_4$) in Abhängigkeit von dessen Konzentration in der Suspension

kommen waren, wurden auch die Viskositäten verschiedener Sedimente gleichen Trockengehaltes vergleichend gemessen. Es wurde zu diesem Zweck die überstehende klare Flüssigkeit aus allen Zylindern bis zu der Höhe abgehebert, die dem größten Sedimentvolum in der Reihe entsprach; danach wurden die Suspensionen erneut aufgeschüttelt. Der Gehalt an Trockensubstanz betrug durchwegs 455 g/Liter. In Tabelle 3 sind die mittels eines Drehzylinder-Viskosimeters ermittelten Werte in willkürlichen Einheiten (Zeigerausschlägen) zusammengestellt.

Technische Bedeutung

Als technisch wichtiges Ergebnis der vorliegenden Untersuchung tritt somit die

Tabelle 3

Viskositäten der Sedimente in willkürlichen Einheiten; Elektrolytkonzentration: 0,106 N; Schieferkonzentration: 455 g/Liter

Elektrolyt	Viskosität
K-Alaun	36
CaO	31
$FeCl_3$	15
$FeSO_4$	15
Fe-Amm.-Sulfat	14
$MgCl_2$	9
$MgSO_4$	7
$CaCl_2$	7

Erkenntnis zu Tage, daß in allen Fällen, in denen es darauf ankommt, Ton- oder Schieferschlämme durch Flockung und Sedimentation einzudicken, zweiwertige Kationen bedeutend günstigere Wirkung erzielen als dreiwertige. Unter den zweiwertigen Elektrolyten tritt wiederum das $FeSO_4$ als dem CaO überlegen hervor, da es neben einem geringeren Sedimentvolum auch eine bedeutend geringere Viskosität des Sediments bewirkt. Dieser Umstand ermöglicht es, Klärbecken, die mit mechanischen Kratzern versehen sind, mit Sedimenten wesentlich höherer Festkörperkonzentration zu beaufschlagen, ohne die zulässige Dauerleistung des Triebwerkes zu überschreiten. Auch vom Standpunkt der Wirtschaftlichkeit betrachtet steht nichts einer Verwendung von $FeSO_4$ entgegen, da dieses als Abfallprodukt der Metallbeizerei in großen Mengen und zu billigem Preise zur Verfügung steht.

Zusammenfassung:

Es wird der Einfluß der Wertigkeit und Konzentration verschiedener Elektrolyte auf die Ausflockung und die Sedimentation polydisperser Suspensionen von Schiefer untersucht. Die dreiwertigen Ionen unterscheiden sich in ihrer Wirksamkeit deutlich von den zweiwertigen, die sich untereinander sehr ähnlich verhalten. Einwertige Kationen wurden wegen ihrer Bedeutungslosigkeit für das der vorliegenden Arbeit zugrundeliegende technische Problem nicht in die Untersuchung einbezogen.

Der durch die Wertigkeit der Kationen bedingte charakteristische Verlauf der Sedimentationskurven erlaubt unter Umständen Aussagen über Komplexbildungen in Elektrolytlösungen.

Außer den von Egolf und McCabe angenommenen Phasen der Sedimentation tritt unter Umständen eine Wachstumsperiode auf, deren Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen diskutiert wird.

Die kleinsten Sedimentvolumina werden durch zweiwertige Kationen bei Schwellenwertskonzentration erreicht. Die Bedeutung der Versuchsergebnisse für die betriebsmäßige Ton- und Schieferschlammeindickung wird erörtert.

Résumé

L'influence de la valence et de la concentration divers électrolytes sur la flocculation et la sédientation des suspensions polydisperses de schiste été étudiée. Les ions trivalents se distinguent dans ur activité, nettement des ions bivalents qui se mportent entre eux, d'une facon fort semblable. ant donné que les ions monovalents ne présentent cun intérêt en ce qui concerne le problème technie qui fut à la base de la présente étude, ils n'ont s été inclus dans les expériences.

L'allure caractéristique des courbes de sédimention qui dépend de la valence des cations permet, us certaines circonstances, la mise en évidence de formation des complexes dans des solutions électrolytes.

A part des phases de sédimentation décrites par golf et McCabe, il apparaît, sous certaines circonstances, une période de croissance dont la dépendance des conditions expérimentales est discutée.

Les volumes de sédimentation les plus petits sont teints en utilisant des cations bivalents à la concentration critique. La portée des résultats expérimentaux sur l'épaississement industriel des boues d'argile et de schiste est discutée.

Literatur

1) Alexander, A. E. und P. Johnson, Colloid Science, Bd. II, S. 713 (Oxford 1949).
2) Kandilarow, G. G., Kolloid-Z. **90**, 320 (1940); Kolloid J. (russ.) **13**, 357 (1951).
3) Gmelin-Kraut, Handb. d. Anorg. Chemie, VIII. Aufl. System-Nr. 59, Fe. Teil B, S. 454 und 1016 (Berlin 1932).
4) Van Schuylenborgh, J. und J. S. Veenenbos, Landbouwk. Tijdskr. **63**, 709 (1951).
5) Egolf C. B. und W. L. McCabe, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng. **33**, 620 (1937).
6) Endell, K. und U. Hofmann, Angew. Chem. **A 60**, 237 (1948).
7) Weiss, A., R. Fahn und U. Hofmann, Naturwiss. **1952**, 351.
8) Hofmann, U., Kolloid-Z. **125**, 86 (1952).
9) Hermans, J. J. und J. Th. Overbeek, Bull. Soc. Chim. Belg. **57**, 154 (1948).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

Über den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung

Von R. Haase

(Eingegangen am 6. August 1954)

Die Methoden der Thermodynamik der reversiblen Prozesse (1,2,3,4) erlauben eine übersichtliche Ableitung der allgemeinen Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung. Diese Beziehung, die wir im folgenden ableiten, erweist sich als identisch mit einer von Baldwin und Ogston (5) auf anderem Wege gefundenen Verallgemeinerung der Svedbergschen Gleichung. Wie jedoch aus unseren Ausführungen hervorgehen wird, sind gewisse Einschränkungen bezüglich der Gültigkeit der genannten Beziehung, die Baldwin und Ogston hervorheben, gar nicht erforderlich.

Der allgemeine Ausdruck für die lokale Entropieerzeugung ϑ bei der isothermen Teilchenwanderung in einer binären fluiden Mischung lautet*):

$$T\vartheta = \vec{J}_1 \vec{L}_1 + \vec{J}_2 \vec{L}_2 , \qquad [1]$$

worin T die absolute Temperatur, $\vec{J}_i$ die Diffusionsstromdichte der Teilchenart i und $\vec{L}_i$ die zugehörige „generalisierte Kraft" ist, deren genaue Gestalt von der Definition des „Stromes" $\vec{J}_i$ abhängt.

*) Vgl. 4), S. 140 ff.

Setzt man voraus, daß sich das mechanische Gleichgewicht (d. h. das Verschwinden der Schwerpunktsbeschleunigung) schnell im Vergleich zum Sedimentations- oder Diffusionsvorgang einstellt, so kann man die Diffusionsströme auf eine beliebige Bezugsgeschwindigkeit beziehen (1). Die experimentellen Bedingungen bei Sedimentations- und Diffusionsversuchen an verdünnten Lösungen hochmolekularer Stoffe legen es nahe, die mittlere Geschwindigkeit $\vec{u}_2$ der Teilchen der Komponente 2 (des „Lösungsmittels") als Bezugsgeschwindigkeit zu wählen**).

Wir definieren daher:

$$\vec{J}_1 \equiv c_1 \left(\vec{u}_1 - \vec{u}_2 \right), \qquad [2]$$

worin c_1 die molare Volumenkonzentration der Komponente 1 (des „gelösten Stoffes") und $\vec{u}_1$ die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen des gelösten Stoffes bedeutet. Die zu Gl. [2] analoge Definition des Diffusionsstromes der Komponente 2 führt auf $\vec{J}_2 = 0$. Wir erhalten demnach aus Gl. [1]:

**) Fehlende Konvektion kann in diesem Falle mit guter Näherung durch die Bedingung $\vec{u}_2 = O$ beschrieben werden.

$$T\vartheta = \vec{J}_1 \vec{L}_1, \qquad [3]$$

worin bei elektrisch neutralen Teilchen

$$\vec{L}_1 \equiv M_1 \vec{g} - \text{grad } \mu_1. \qquad [4]$$

Hierbei ist $\vec{g}$ die Schwere- oder Zentrifugalbeschleunigung, M_1 die Molmasse (das „Molekulargewicht") und μ_1 das (molare) chemische Potential des gelösten Stoffes. Die Voraussetzung des mechanischen Gleichgewichts fordert:

$$\varrho \vec{g} = \text{grad } P, \qquad [5]$$

worin ϱ die Dichte der Lösung und P der Druck ist. Es gilt ferner, da die Temperatur konstant ist:

$$\text{grad } \mu_1 = V_1 \text{ grad } P + \left(\frac{\delta \mu_1}{\delta c_1}\right)_{T,P} \text{grad } c_1, \qquad [6]$$

wobei V_1 das partielle Molvolumen der Komponente 1 bedeutet. Ist $\tilde{V}_1$ das partielle spezifische Volumen des gelösten Stoffes, so finden wir:

$$V_1 = M_1 \tilde{V}_1 . \qquad [7]$$

Der lineare „phänomenologische Ansatz", der in unserem Falle gemäß Gl. [3] den „Strom" $\vec{J}_1$ mit der „Kraft" $\vec{L}_1$ verknüpft*), lautet bei Beachtung von Gl. [2], [4], [5], [6] und [7]:

$$\vec{J}_1 - c_1 \left(\vec{u}_1 - \vec{u}_2\right) = a \vec{L}_1 =$$
$$a \cdot \left[M_1 (1 - \tilde{V}_1 \varrho) \vec{g} - \left(\frac{\delta \mu_1}{\delta c_1}\right)_{T,P} \text{grad } c_1\right]. \qquad [8]$$

Hierin ist a ein phänomenologischer Koeffizient.

Wir führen nun die konventionellen Definitionen des Sedimentationskoeffizienten s und des Diffusionskoeffizienten D ein:

$$\vec{u}_1 - \vec{u}_2 = s \vec{g} \quad (\text{grad } c_1 = O), \qquad [9]$$

$$\vec{J}_1 = - D \text{ grad } c_1 \quad (\vec{g} = O). \qquad [10]$$

Schreiben wir für das chemische Potential

$$\mu_1 = \text{const} + RT \ln c_1 \gamma_1,$$

worin γ_1 der Aktivitätskoeffizient der Komponente 1 ist, so folgt:

$$\left(\frac{\delta \mu_1}{\delta c_1}\right)_{T,P} = \frac{RT}{c_1}\left[1 + \left(\frac{\delta \ln \gamma_1}{\delta \ln}\right)_{T,P}\right]. \qquad [11]$$

Koeffizientenvergleich von Gl. [8] mit Gl. [9] und [10] liefert bei Beachtung von Gl. [11] den gesuchten Zusammenhang

$$D = \frac{RT s}{M_1 (1 - \tilde{V}_1 \varrho)}\left[1 + \left(\frac{\delta \ln \gamma_1}{\delta \ln c_1}\right)_{T,P}\right]. \qquad [12]$$

Diese Gleichung gilt, wie aus der Ableitung ersichtlich, unabhängig von jedem kinetischen Modell.

Im Gegensatz zu der „quasithermodynamischen" Herleitung dieser Formel bei Baldwin und Ogston (5) enthält unsere Ableitung weder eine a priori-Annahme über die Gleichheit der „Reibungskoeffizienten" beim Sedimentations- und Diffusionsprozeß*) noch die Voraussetzung, daß V_1 unabhängig von der Konzentration c_1 sei. Daher können in Gl. [12] $\tilde{V}$ und ϱ beliebige Funktionen der Konzentration sein. Die Gestalt der Funktion $D(c_1)$ oder $s(c_1)$ kann nur durch das Experiment oder eine kinetische Theorie gefunden werden; ihr Zusammenhang aber ist in jedem Falle durch Gl. [12] gegeben. Die Größen $\tilde{V}_1$, ϱ und γ_1 sind aus Gleichgewichtsmessungen (Dichte, Dampfdruck, osmotischer Druck usw.) ermittelbar. Im Falle einer ideal verdünnten Lösung geht Gl. [12] in die Formel von Svedberg (6) über.

Zusammenfassung

Eine allgemeine, von jedem kinetischen Modell unabhängige Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Sedimentationskoeffizienten einer binären Lösung, die besonders für verdünnte hochmolekulare Lösungen von praktischer Bedeutung ist, wird mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse hergeleitet und diskutiert.

Literatur

1) I. Prigogine, Étude thermodynamique des Phénomènes irréversibles (Paris und Lüttich 1947)

2) S. R. De Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes (Amsterdam 1951)

3) K. G. Denbigh, Thermodynamics of the Steady State (London 1951).

4) R. Haase, Erg. exakt. Naturwiss. **26**, 56 (1952).

5) R. L. Baldwin u. A. G. Ogston, Trans. Faraday Soc **50**, 749. (1954).

6) The Svedberg, Kolloid-Z. (Zsigmondy-Festschrift) **36**, 53 (1925).

*) Das Sedimentationsgleichgewicht wird durch $\vec{J}_1 = O$, $\vec{L}_1 = O$ beschrieben.

*) Das Auftreten des einzigen Koeffizienten a in Gl. [8] ist durch die generelle Methodik der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse bedingt.

Wissenschaftliche Kurzberichte

...rz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. ...rantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 ...schinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonder...ckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus den Laboratorien für Polarisation-Mikroskopie, Bremen

Relaxation der Doppelbrechung an mikrurgisch gedehnten Protoplasmafäden

Von Hans H. Pfeiffer

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1954)

...Protoplasmafäden, welche durch rheologisches ...srichten der Leptonen doppelbrechend werden ...er die Anisotropie verstärken, verlieren nach Auf...ren der ausrichtenden Kraft die Orientierung der ...ptonen nicht schlagartig, sondern langsam nach ...ner gewissen Relaxationszeit. Theoretisch sollte ...n unter der Relaxationszeit jenen Zeitraum ...rstehen, nach welchem die für die Doppelbrechung ...stimmende Verteilungsfunktion oder die Doppel...chung selbst auf 1/e des initialen Wertes, also ...%, abfällt, wenn nicht für eine bestimmte reale ...bstanz, wie das Protoplasma, ein ganzes Spek...m von Relaxationszeiten eingeführt werden soll ... Um die Größenordnung einer Relaxations...it der protoplasmatischen Doppelbrechung zu be...mmen, sind Versuche mit mikrurgisch aus Leu...cyten ausgezogenen Fäden angestellt worden. Da ... Befunde im Zusammenhange mit der Marburger ...gung über das Relaxationsverhalten der Materie ... von Interesse sein möchten, sei darüber kurz be...htet.

Nach der Technik von L. Haberlandt durch ...jektion einer Suspension sterilen Kohlepulvers in ...n Rückenlymphsack von Rana fusca nach zwei ...gen mit der klaren Lymphe erhaltene Leukocyten ...rden bei phasenmikroskopischer Beobachtung ...it 16 mm Objektiv der 0,2 A + 0,33 λ Beugungs...atte und mit 4 mm Objektiv der niedere und mitt...re A $\pm$ Kontrast und niedere B-Kontrast, gelegent...h auch mit Ölimmersion der 0,07 A + 0,25 λ Beu...ngsplatte) mit mikrurgischer Nadel angestochen ...d diese dann mittels eines teilweise demontierten ...ikroskopstativs in Luft unter Wasser oder unter ...nger zurückgezogen. Die phasenmikroskopisch ...mogenen, auch mikrochemisch untersuchten Fä...n werden häufig von kugeligen Auftreibungen ...terbrochen. Nach Erreichen einer vom Grade des ...usrichtens der Leptonen abhängigen Rate der Ani...tropie oder nach unbeabsichtigter Ablösung der ...otoplasmafäden von den Mikronadeln sinkt die ...oppelbrechung ab, und Werte ihrer Reduktion ...erden nach festgelegten Zeiten bestimmt. Die po...risationsoptischen Messungen sind wie bisher mit ...nem variablen Azimutkompensator konstanter Re...rdation (drehbare λ/30-Glimmerplatte) und mit ...ehbarem Halbschattenkeil nach Macé de Lepi...ay (5) vorgenommen worden. Vergleichsweise sind ...nliche Versuche auch mit den aus Augenglaskör...rn von Lepus cuniculus ausgezogenen Fäden ...gestellt worden.

Wohl infolge rheologischer Prozesse mit partieller Desorientierung der Leptonen unter Überwindung einer gewissen Kohärenz zwischen ihnen in dem System sinkt die Doppelbrechung nach Aufhören der Dehnungsspannung alsbald sehr stark, später langsamer ab (Abb. 1). Eine Theorie der Erscheinung kann nicht gegeben werden, zumal es noch nicht recht geglückt ist, eine früher entwickelte Versuchsanordnung zu kontinuierlicher Registrierung der Anisotropie (6) an das Objekt erfolgreich anzupassen. Für eine Gleichung der Abnahme der Doppelbrechung mit der Zeit dürfte aber ein Exponentialgesetz am wahrscheinlichsten sein. Wenn die Beschreibung bei Voraussetzung geeigneter For-

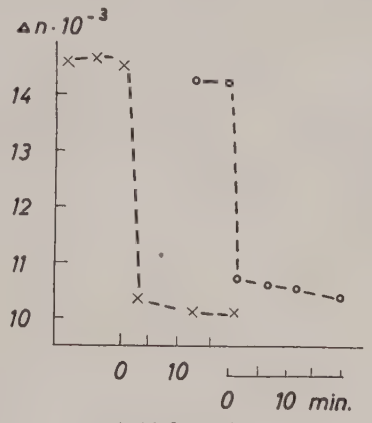


Abbildung 1

mulierung nach Müller (4) mathematisch völlig identisch mit andern Relaxationserscheinungen durchgeführt werden kann (vgl. auch für die Muskelkontraktion bei Buchthal: (1)), so möchte man in Anlehnung an Burgers und Scott Blair (2) etwa

$$\delta = (\delta_o - \delta_e)\, e^{-t/\lambda} + \delta_e$$

schreiben, worin δ_o die Doppelbrechung bei Beendigung der mikrurgischen Dehnung, δ_e den Grenz- (Residual-) Wert nach Aufhören der Messung, t die Zeit der mikrurgischen Dehnung des Fadens und λ die Relaxationszeit bedeuten. So gelangt man zu Relaxationszeiten im Sinne der eingangs gegebenen Definition in der Größenordnung um $\lambda \approx 20$

oder mehr Stunden. Unter Wasser gedehnte Fäden ergeben dabei die niedrigsten, in Luft ausgezogene die höchsten Werte. Es sieht im übrigen so aus, als ob ein bestimmter Relaxationsgrad mehr von derselben Deformationsrate als von einer bestimmten Deformationsgeschwindigkeit abhängt.

Literatur

1) Buchthal, Fr., and E. Kaiser, K. Danske Vidensk. Selsk., Biol. Medd. **21,** no. 7, 1, 268 (1951).

2) Burgers, J. M., and G. W. Scott Blair, Report on the Principles of Rheological Nomenclature, 46 (Amsterdam, 1949).

3) Das Relaxationsverhalten der Materie, 2. Marburger Diskussionstagung, Kolloid-Z. **134** (1953).

4) Müller, F. H., Proceed. 2nd int. Congr. Rheology Oxford, **38,** 39 (1954).

5) Pfeiffer, Hans H., Das Polarisationsmikroskop als Meßinstrument in Biologie und Medizin **55,** 64 (Braunschw., 1949).

6) — La Cellule, **54,** 341 (1952).

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheimbolanden

Über das Verhalten von Sedimenten gegen Temperaturänderungen

Von K. L. Wolf und R. Wolff

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 12. August 1954)

In früheren Untersuchungen (1) haben wir gezeigt, daß die Abhängigkeit der Sedimentvolumina S kristalliner Pulver in organischen Flüssigkeiten weithin der aus der Langmuirschen Adsorptionsisothermen ableitbaren Beziehung

$$K = \frac{S - S_{min.}}{S_{min.}} \cdot n \qquad [1]$$

folgt (K Massenwirkungskonstante der Isotherme, n Konzentration des aktiven Stoffes in der Lösung, S Sedimentvolumen bei der Konzentration n und $S_{min.}$ kleinstes für das betr. Pulver beobachtetes Sedimentvolumen). Damit kommt der Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Sedimentvolumina über ihren Eigenwert hinaus insofern besondere Bedeutung zu, als sich die Möglichkeit bietet, aus der Temperaturabhängigkeit der Sedimentaktivität über die Adsorptionsisotherme Adsorptionswärmen zu bestimmen. Eine Untersuchung des Verhaltens der Sedimente gegen Temperaturänderungen schien uns deshalb vordringlich, weil vor allem festzustellen war, ob die Sedimentvolumina von Pulvern in reinen Flüssigkeiten und in Lösungen in dem durch den Dampfdruck der Flüssigkeiten nach oben begrenzten Temperaturbereich meßbare und reproduzierbare Änderungen zeigen.

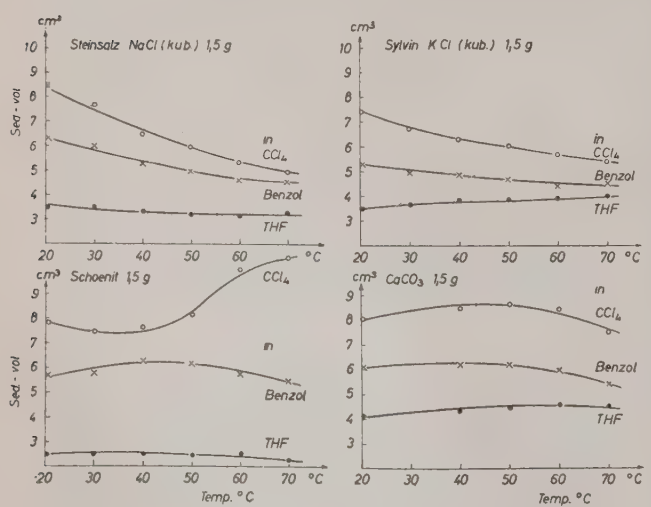


Abb. 1. Sedimentvolumina gegen Temperatur.

Die Messungen wurden mit den in den früheren Abhandlungen beschriebenen Verfahren durchgeführt, Art und Reinigung der verwendeten Stoffe ist die gleiche wie dort. Die Temperaturregelung erfolgte in einem elektrisch geheizten Trockenschrank mit Glasfenster. Besondere Sorgfalt war auf Erschütterungsfreiheit zu legen. Die Ergebnisse der Beobachtungen an der Sedimentation in reinen Flüssigkeiten geben Tab. 1 und Abb. 1 wieder, die Änderungen der Größe der Sedimentvolumina sind in dem zugänglichen Temperaturbereich (von 20 bis 70° C) hinreichend groß (s. Abb. 1) und bei Messungen mit fallender Temperatur reproduzierbar.

Messungen an Lösungen sedimentaktiver Stoffe verschiedener Konzentration ergeben, wie Abb. 2 zeigt, ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit der Sedimentaktivitäten von der Temperatur. Eine Bestimmung der Adsorptionswärmen aus der Temperaturveränderlichkeit der Sedimentaktivitäten erscheint damit möglich. Während aber die vorliegenden Untersuchungen, entsprechend ihrem mehr orientierenden Charakter, an Pulvern ausgeführt wurden, die durch Sieben nur insoweit homogenisiert waren, daß alle Korngrößen oberhalb von 0,1 mm entfernt worden waren, wird es für die quantitative Auswertung im Hinblick auf Adsorptionswärmen trotz des damit verbundenen wesentlich größeren Arbeitsaufwandes empfehlenswert sein, nach beiden Seiten begrenzte Korngrößenbereiche, also etwa Pulver der Korngrößenfraktion zwischen 0,1 und 0,06 mm, zu verwenden. Die quantitativen Untersuchungen sollen deshalb erst nach weiteren Beobachtungen über den Einfluß beiderseitiger Korngrößenbegrenzung in Angriff genommen werden. Über ihr Ergebnis wird zu gegebener Zeit berichtet werden.

Literatur

1) K. L. Wolf und D. Kuhn, Z. angew. Chem. **63,** 277 (1951).

2) K. L. Wolf und R. Kurtz, ebenda **66** (1954) und Lack und Farbe **1954** (im Erscheinen).

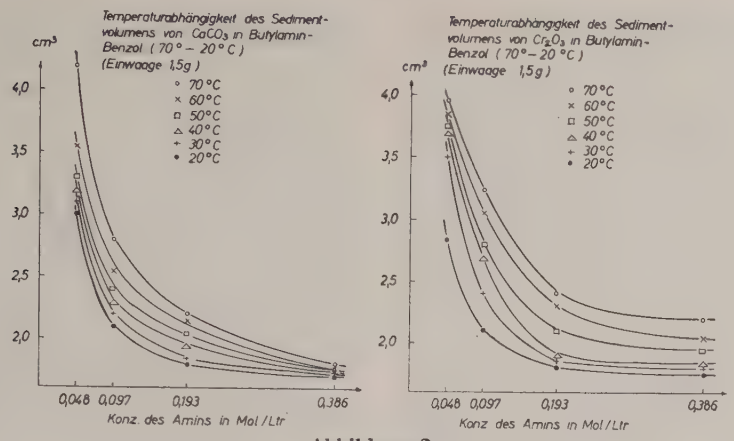


Abbildung 2

Tabelle 1

Pulver \ Sedimentationsflüssigk.	Tetrachlorkohlenstoff					Benzol					Tetrahydrofuran				
	Temperaturabhängigkeit		Sediment			Temperaturabhängigkeit		Sediment			Temperaturabhängigkeit		Sediment		
	Grad	Tendenz	Struktur	Sed.Geschw.	Farbe	Grad	Tendenz	Struktur	Sed.Geschw.	Farbe	Grad	Tendenz	Struktur	Sed.Geschw.	Farbe
NaCl	*s*	—	*gf*	*s*	*wt*	*d*	—	*f*	*s*	*wt*	*n*	0	*ff*	*s*	*w*
KCl	*s*	—	*gf*	*s*	*wt*	*d*	—	*f*	*s*	*wt*	*n*	0	*ff*	*s*	*w*
Schönit	*s*	—+	*f**)	*s*	*fd*	*g*	+—	*f**)	*s*	*fd*	*n*	0	*ff*	*s*	*w*
$CaCO_3$	*d*	+—	*f*	*l*	*w*	*g*	+—	*ff*	*l*	*w*	*n*	0	*ff*	*l*	*w*

Erklärung der Abkürzungen:

Grad der Temperaturabhängigkeit: *s* stark, *d* deutlich, *g* gering, *n* nicht vorhanden
Tendenz der Temperaturabhängigkeit: + steigend, — fallend, 0 konstant
Sedimentstruktur: *gf* großflockig, *f* flockig, *ff* feinflockig
Sedimentgeschwindigkeit: *s* schnell, *l* langsam
Farbe des Sediments: *w* weiß, *f* farblos, *t* transparent (durchscheinend), *d* durchsichtig

*) bei höheren Temperaturen mit deutlich erkennbaren Flüssigkeitseinschlüssen.

Tagungsberichte

ericht über die 4. Tagung Steine und Erden in Aachen 29. und 30. 4. 54

Von Joh. Ludw. v. Eichborn (Göttingen)

(Eingegangen am 17. Mai 1954)

Im Institut für Gesteinshüttenkunde d. Techn. Hochsch. Aachen, das dieses Jahr in 25jähriges Gründungsjubiläum feiert, fand stmalig eine „Steine- und Erden"-Tagung in chen statt. Diese Zusammenkünfte der Verbände r Steine- und Erden-Industrien, welche nach dem iege am Inst. f. Steine und Erden der Bergademie Clausthal begannen, sollen zukünftig wechselnd in Aachen und Clausthal abgehalten rden.

Das Vortragsprogramm umfaßte 19 Themen. Für Diskussionen blieb in der Regel keine Zeit. Es lagen auch leider nicht von allen Vorträgen Abzüge von Eigenreferaten vor. An dieser Stelle soll im übrigen auf den Inhalt nur insoweit eingegangen werden, als Beziehungen zur Kolloidik bestehen.

Zuerst seien die Berichte der Herren Prof. Dr. H. E. Schwiete und von Prof. Dr. H. Lehmann, Direktoren der Aachener und Clausthaler Fach-

institute über die Tätigkeit ihrer Institute behandelt.

Den Arbeiten des Aachener Institutes ist die Erkenntnis der Bedeutung polarer Flüssigkeiten oder von Dipolbildnerzusätzen[1]) für die Plastizität von Tongemengen zu danken. In Fortsetzung dieser Problemstellung ist heute dort auch eine Untersuchung über den Einfluß von Zusätzen auf die Viskosität von Glasschmelzen im Gang unter Benutzung eines Kugelrotationsviskosimeters.

Als oberflächenchemische Erscheinung ist zu erwähnen eine großangelegte Experimentalarbeit über die Bindung des Schwefels in Hochofenschlacken und Hüttenwollen. Röntgenmethodisch ist zunächst festgestellt, daß der Schwefel zu 90% als Sulfid, vermutlich als CaS, etwa 10% in der Hochofenschlacke als Sulfat vorliegt; letzteres ist vor allem an der Oberfläche angereichert. Das ließ sich durch Auslaugung mit wäßrigem Medium in Abhängigkeit von dessen Säurestufe (pH) zeigen. Der Prozeß kommt bald zum Stillstand und liefert nur kleine Mengen, vorwiegend Sulfatschwefel. Bezieht man auf Einheit der Oberfläche, so zeigen Glas-, Hütten- und Mineralwolle gleich große Auslaugbarkeit. In Zusammenarbeit mit dem Rhein. Westfäl. Inst. f. Übermikroskopie wurden diese Ergebnisse auch an elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Oberflächen anorganischer Wolle und sonstigen Glasoberflächen in verschiedenem Bearbeitungs- und Behandlungszustand mit der Bedampfungs- und Abdruck-Hautmethode bestätigt.

Aus den laufenden **Untersuchungen in Clausthal** sind zu erwähnen:

Arbeiten über Oberflächentension von Schmelzflüssen bei hohen Temperaturen; über Trocknungsfragen an tonmineralischen Rohstoffen. Systematische Vergleiche und Weiterentwicklung der Dispersoidanalyseverfahren für pulverförmige Stoffe (besondere Gestaltung der Pipettenöffnung beim Sedimentationsverfahren in Flüssigkeit nach Andreasen zur Herstellung eines zwiebelförmigen Probeentnahmeraumes in der Suspension; daneben Ärometermethode nach Casagrande, Windsichtmethode nach Gonell) und der Oberflächenbestimmungsverfahren (nach Anselm bzw. nach Kiesskalt und Matz aus der Körnungsanalyse, sowie nach Blaine aus der Gasdurchlässigkeit).

Von kolloidwissenschaftlichem Interesse ist die Feststellung, daß bei der Sedimentations-Korngrößenanalyse von Kaolinteilchen deren unterschiedliche Belegung mit Alkali- oder Erdalkaliionen einen solchen Einfluß auf die Sedimentationsgeschwindigkeit hat, daß eine Auslese nicht nur nach Korngröße, sondern auch nach der Art der Oberflächenionen stattfindet. Alkali-Ionenhaltige Teilchen fielen z. B. bei gleichem Gewicht im gleichen flüssigen Medium langsamer und täuschten so vor, daß sie im Ausgangskonglomerat vor der Mahlung durchschnittlich in kleineren Körnern vorlägen als erdalkalihaltige Körner. Dieser Deutung widersprach das größere Sedimentvolumen der Alkalikaolinpulver. Untersuchung der elektrokinetischen Potentiale erbrachte die Aufklärung. Die Viskosität des Mediums für die sedimentierenden Kaolinteilchen ist in der Suspension höher als die Viskosität der reinen Flüssigkeit, wobei die Wechselwirkung der Teilchen untereinander und mit dem Medium beim Alkalikaolin eine stärkere Beeinträchtigung der Fallgeschwindigkeit mit sich bringt als beim Erdalkalikaolin[2]).

Es folgen noch die Kurzvorträge/Berichte:

G. Geisdorf-Aachen: **Über die Hydratationsgeschwindigkeit von Estrichgips und ihre Beeinflussung.** Die in der Praxis durch eine feuchte Sandunterlage gewährleistete, zur Hydratation und entsprechenden Festigkeitszunahme erforderliche langsame Austrocknung frisch verlegten Gipsestrichs kann durch Zugabe verschiedener Salze abgekürzt werden. Diese beschleunigen die Bildung der bindenden Hydratschichten an den Korngrenzen. In Abhängigkeit des Hydratationsverhaltens von der Kornfeinheit zeigte sich ein Optimum bei einer mittleren Fraktion.

W. Kircher-Aachen: **Über die Vorgänge beim Trocknen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Oberflächen von feuerfesten Steinen.** Es wurde eine Wanderungsrichtung des Wassers innerhalb des zu trocknenden Rohlings nach der oberen Oberfläche festgestellt. Dort verdunstet Wasser. Diese Schlußfolgerung ließ sich aus Vergleichen zwischen der Auflagefläche und als Wasseraustrittsfläche erkannten oberen gegenüberliegenden Fläche mit Hilfe der Eindringgeschwindigkeit eines Meißels (Vibrotestergerät nach W. Späth, vgl. Industrieanzeiger, (Febr. 1952), Radex-Rundschau (H. 1/2, 1954)), der Brinellhärte und der Porosität ziehen. Das Ergebnis entspricht dem früheren von Salmang an feinkeramischen Körpern.

C. Schumann-Aachen: **Beitrag zur Absolutmessung der spezif. Oberfläche nach der Methode von Blaine.** Verf. mißt Augenblickswerte des Luftdurchflusses (Volumen/Zeit) und der Druckdifferenz zu beiden Seiten des Pulverbettes am Blaine-Gerät[3]) zu bestimmten Zeitpunkten. Unter Voraussetzung laminarer Strömung errechnet sich daraus und aus den direkt meßbaren Daten des Pulverbettes bekanntlich nach Lea und Nurse dessen spezif. Oberfläche. Die momentane Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Zeitkonstante der Exponentialfunktion, nach welcher das Flüssigkeitsvolumen aus seiner Extremlage im U-Rohr in die Gleichgewichtslage zurückströmt, womit beim Blaine-Gerät die Luft durch das Pulverbett hindurchgesaugt wird. Diese Zeitkonstante läßt sich in logarithmischer Auftragung auf graphischem Wege (Strömungsvolumen vs. Zeit) als Neigung von Geraden ermitteln und liefert bereits ein kennzeichnendes Maß für spezifische Oberfläche, insofern die Gerätedaten und benutzte Flüssigkeitsverschiebung im U-Rohr unverändert bleiben. Nach dieser Methode lassen sich unter Abweichungen von nicht mehr als + 5% gegenüber der Methode von Lea und Nurse Absolutmessungen der spezif. Oberfläche auch mit einem Blaine-Gerät durchführen, welches dafür eingerichtet ist, die Bewegung der Flüssigkeit zeitlich zu verfolgen.

---

[1]) In der Terminologie der einschlägigen Arbeiten von K. L. Wolf und Mitarbeitern, vgl. K. L. Wolf, Theoret.Chemie, 2. Aufl. Leipzig 1948.

[2]) Es sei an ähnliche Viskositätserhöhung in Elektroaerosolen erinnert, vgl. Diskussion zur 2. Schwebstofftechn. Arbeitstagung, Mainz 1953, Kolloid-Z. **133,** 133 (1953).

[3]) Vgl. etwa F. Gille, Die Prüfung der Mahlfeinheit mit dem Gerät von Blaine, Schriftreihe Ver. Dt.-Zementwerke (Düsseldorf 1951).

Auf den Vortrag von Frl. G. Möhlmann-Aachen: **er den Montmorillonit und sein Brennverhalten** hier nicht eingegangen werden.

I. Kolkmeier-Clausthal **(„Modellversuche** über **sblühungen")** fand, daß die Verfärbungen und scheidungen von wasserlöslichen Salzen an der erfläche von Baustoffen („Ausblühungen"), die beim Brennen des Rohmaterials (z. B. von geln) untersetzt gebliebenem Salzgehalt herrühr, verhindert werden können, wenn diese Salze vor n Brennen in W.-un- oder schwerlösliche Salze gesetzt werden. Dies war an Hirschauer Kaolin Modellsubstanz hinsichtlich Sulfaten so weitend durchführbar, daß die Reste nicht umgesetzlöslichen Na-, K-, Mg-Sulfates nicht mehr störten; Umsetzung eigneten sich Ba- und Ca-Karbonat. M. Schmidt's-Clausthal: **Bestimmung des freien lkes mit Hilfe des Flüssigkeitskalorimeters nach nacz-Schottky.** Das zur Messung der Hydratationsrme des freien Kalkes in Klinkern fortentwickelte empfindliche Schottky-Kalorimeter ist für n Kolloidphysiker bemerkenswert, weil es neben stigen geringen Wärmetönungen wie z. B. Solvaions- bzw. Lösungswärmen z. B. auch Benetngswärmen zu messen gestattet. Das Prinzip ruht auf der Messung der Ausdehnung einer Flüsigkeit, die in einer Kapillare hochsteigen kann. Nach H. D. Nüdling-Clausthal: **(„Methode zur Ersung der Porosität bei grobkeramischen Erzeugsen")** erreicht die Wasseraufnahme unter 150 atü uck fast den aus der wahren Porosität zu errtenden Wert. Sie wurde an 13 verschiedenen erben unterschiedlicher Porosität ermittelt, neben n Wasseraufnahme-Werten in siedendem Wasser, normalem Druck und im Vakuum, welche sämtch niedriger lagen. Die Steiggeschwindigkeit eingenden Wassers ist anfänglich um so größer, je ößer der Endwassergehalt. Sie ist ferner bei obporigen" Scherben größer als bei „feinporin" (daß das Umgekehrte zu erwarten gewesen re, wie der Vortragende meint, trifft nach Anht des Ref. nicht unbedingt zu, weil man es nicht fach mit Kreiskapillaren konstanten Querschnitt zu tun hat, vgl. hierzu Vortrag A. Dietzel, ten).

G. Blumhof-Clausthal **(„Korngrößenanalyse verniedener wasserempfindlicher Pulver nach Andrea-n")** fand an 3 Gipsarten Amylalkohol als günstigste spensionsflüssigkeit vor Methylalkohol und Äthylglykol. Im niedrigviskosen Methylalkohol sinken gröberen Körner zu schnell. Es ließen sich mit m Gerät nach Andreasen-Börner mit verllbarer Pipette besser reproduzierbare Werte in rzerer Zeit erzielen als mit 2 Geräten nach ndreasen mit 20 und 5 cm Fallhöhe. Erhebhe Unterschiede zeigten die aus dieser Kornkennie errechneten spezif. Oberflächen und die mit m Blaine-Gerät gemessenen.

B. v. Borries-Düsseldorf **(„Der heutige Stand r Elektronenmikroskopie")** gab vor allem einen erblick über den Stand der Präparierverfahren, it deren Hilfe heute die Elektronenmikroskopie er die ursprüngliche Beschränkung auf elektronenrchstrahlbare Objekte hinaus gekommen ist.

In seinem Vortrag: **Einige Beispiele aus dem beitsbereich des Max Planck-Institutes für Silikatrschung** wies A. Dietzel-Würzburg zum Thema rostbeständigkeit keramischer Erzeugnisse u. a. auf die Bedeutung der Porengrößenverteilung hin. Dabei ist ein stark polydisperser Porenaufbau vorteilhafter als ein mehr monodisperser, weil man bei ihm mit weniger vollständiger und weniger gleichmäßiger Sättigung mit Flüssigwasser rechnen kann, so daß bei Ausdehnung im Gefrieren Hohlraumreserven zur Verfügung stehen. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Frage der Meniskenausbildung in nicht-kreisförmigen Kapillaren, deren jeweils kleinste Wandkrümmungsradien für die spontane kapillare Flüssigkeitsbewegung maßgebend sind, wogegen die jeweils größten Durchmesser das Hohlraumvolumen bestimmen[4]).

Die Ausführungen von A. Dietzel zum Thema **Aufbau der Mehrstoffsysteme** mit Sauerstoffionen und SiO_2-Gruppen auf Grund vereinfachter Vorstellungen über Bindungsstärken und Platzmöglichkeiten in Koordinationssphären der konkurrierend einander vertretenden Ionen-Bausteine können hier nicht referiert werden.

Ebenso kann auf die Vorträge von H. zur Strassen-Wiesbaden: **Physikalische Chemie des Zementklinkers** und H. Wuhrer-Wülfrath: **Physikalisch-chemische Reaktionen bei der Entsäuerung des Kalksteins** nicht näher eingegangen werden, welche die Reaktionsgleichgewichte und -energien, sowie Stabilitäten bestimmter Verbindungen im Zu-

[4]) Der Ref. erlaubt sich, an die systematische, experimentelle Bearbeitung dieser Frage durch K. Schultze zu erinnern, vgl. zusammenfassend in Kolloid-Z. **90,** 268 (1940), zumal mangels Diskussionsmöglichkeit nicht ganz deutlich wurde, ob die vielfach zu wenig beachteten Erkenntnisse dieses Autors, die auch nach Wissen des Ref. in der allgemeinen Kapillaritätstheorie bisher keine parallele Behandlung erfuhren, im Auditorium bekannt waren und sie auch für andere technische Fragen wichtig werden, vgl. z. B. Vorträge W. Kircher, H. D. Nüdling. Allerdings bedarf die bisherige empirische Behandlung anderer Kapillaren als solcher von kreiszylindrischer Form durch K. Schultze nach Ansicht des Ref. der theoretischen Ergänzung auf der Grundlage der Gauß-Laplaceschen Differentialgleichung für flüssige Grenzflächen, welche manche allgemeinen Erkenntnisse leichter herbeiführt (s. J. L. v. Eichborn, Kolloid-Z. **112,** 141 (1949) und dort zit. Lit.). Die Nichtberücksichtigung kann u. U. nach Ansicht des Ref. zu Irrtümern führen.

Was spontane Flüssigkeitsbewegung in Kreiskapillaren wechselnden Querschnittes betrifft, die im Fall monotoner Änderung bekanntlich auch bei abgerissenem Flüssigkeitsfaden, der von 2 Menisken begrenzt ist, in Richtung der Querschnittsverjüngung erfolgt, so vgl. zum Grundsätzlichen unter Beachtung der Randwinkelausbildung auch N. K. Adam auf der Diskussionstagung: Interaction of Water and Porous Materials, Discuss. Faraday Soc. **3** (1948). Zu praktischen Fragen der Trocknung (im Fall von Holz) zu dem Thema auch: K. Kröll, Holz als Roh- und Werkstoff **9** (1951) 176, 216. Leider ist hier die Ursache der spontanen Kapillarbewegung in einer rein formalen und wegen der möglichen Benetzungshysterese auch sachlich nicht ganz einwandfreien Form eingesetzt worden; es war aber ein Verdienst des Autors, von noch stärker vereinfachenden, formalen Methoden abrückend den spontanen Kapillarbewegungen für sein technisches Problem erstmalig überhaupt Beachtung geschenkt zu haben.

sammenhang mit prozentual geringen, mitwirkenden Bestandteilen und mit gasförmigen Reaktionspartnern betrafen. Bemerkenswert ist die durch Inertgase, welche in Kalkstein diffundieren, unterhalb eines bestimmten Zersetzungsgleichgewichtsdruckes bzw. Zersetzungstemperatur merklich bewirkte Senkung der Zersetzungstemperatur[5]).

H. Salmang-Aachen **(„Untersuchungen über Sichtbarmachung des Gefüges von geformten Steinen“)** hat nach den Methoden der Eindringungstiefe von $KMnO_4$-Lösung, der Messung der Druckfestigkeit und der Gasdurchlässigkeit überraschende Richtungsanisotropien in Abhängigkeit vom Formungsvorgang festgestellt. Das wirkt sich auf technische Eigenschaften hochfeuerfester Verkleidungen aus.

Der Vortrag zum Problem der Verbindung Mullit im Phasendiagramm von Al_2O_3-SiO_2-Mischungen von M. Konopicky, Bonn, kann hier nicht referiert werden.

K. Spangenberg-Tübingen: **Ein neues Hochtemperaturmikroskop** in Fortentwicklung des Erhitzungsmikroskops der Fa. Leitz, Wetzlar entstand durch den Wunsch, Dünnschliff- und Anschliffpräparate hochfeuerfester Massen bis zu Temperaturen von 1800° C und bei Vergrößerungen bis über 250-fach im polarisierten Durchlicht wie Auflicht und in beliebiger Ofenatmosphäre beobachten zu können. Das hierfür entwickelte Spezialobjektiv mit weitem Arbeitsabstand (ohne Kühleinrichtung) bis zu 50-facher Vergrößerung und das optische Zwischensystem, welches ein Bild des Objektes entwirft, das dann bis zu 250-fach weitervergrößert werden kann, sollten der Mikroskopie auch bei gewöhnlichen Temperaturen, jedoch in bestimmten Umweltbedingungen des Objektes neue Möglichkeiten eröffnen.

A. Götte-Aachen **(„Feinster Quarz“)** gab einen umfassenden Überblick über die Technologie von Quarzpulver mit Korngrößen unter 2 μ[6]), welches technische und biologische Bedeutung hat. Einleitend nannte er Flotationsreagenzien für Quarz (Fettalkoholsulfonate in Zusammenwirken mit kleinen Konzentrationen von $CaSO_4$; quaternäre Ammoniumverbindungen, Amine) als kennzeichnende Molekülarten für selektive Adsorption aus Wasser. Vom natürlich vorkommenden feinstkörnigen Sand ist festzustellen, daß er nur noch aus „hoch widerstandsfähigen Kernen“ des gröberen Sandes besteht, da „alles, was morsch ist“, von der Oberfläche her durch Verwitterungsvorgänge entfernt wurde.

Zur Mahlung von Quarz gab der Vortragende zahlenmäßig einen bemerkenswerten Unterschied der erforderlichen Arbeit in Kugelmühlen ($24{,}7 \cdot 10^{-9}$ kWh/cm² neue Oberfläche) und Walzenmühlen ($3.54 \cdot 10^{-9}$ kWh/cm²) zugunsten dieser an. Zu einer Überwindung der Kohäsionskräfte durch andere als rein mechanische Eingriffe empfiehlt sich u. U. die Aufwendung von Schmelzwärme, welche schon unterhalb der Schmelztemperatur gitterauflockernd wirkt. Der theoretische Wert der spezifischen Oberflächenarbeit zur Überwindung der Gitterbindung und Schaffung neuer Oberfläche beträgt nur etw $25{,}6 \cdot 10^{-12}$ kWh/cm² = 921,6 erg/cm²[7]), etwas abhängend von der Netzebenenart, längs welcher die Trennung erfolgt. Die spezif. Oberflächenarbeit a spezif. freie Oberflächenenergie ist durch Gegenwa von Flüssigkeiten und Dämpfen prinzipiell beei flußbar. Der zur tatsächlichen Dispergierarbeit di nende Energieaufwand in den Mühlen wird in d Regel noch durch vorhandene Gitterfehlstellen e niedrigt.

Aus der vom Vortragenden gebotenen kritische Übersicht über bekannte Verfahren der Oberflächen größenbestimmung an Pulvern sei nur erwähnt, da Methylenblauadsorption u. U. in mehrmolekulare Bedeckung erfolgen kann (an der Form der Adsorp tionsisotherme zu erkennen), daß die Methode de Löslichkeitsgeschwindigkeit durch bevorzugte Lö sung der Kanten und Ecken Fehlerquellen hat. D bereits auf der Staubtagung (s. oben, Fußnote bekanntgegebene neue Farbmikrophotographie i Verbindung mit Phasenkontrastverfahren nac Thaer-Essen wurde in Bildern gezeigt.

Für die Silikoseforschung ist die Kenntnis de Luftgehaltes an feinstem Quarz unter 1 μ Korn grenze wichtig, welche durch die Gastsche Staub waage oder den Thermalpräzipitator gewonne werden kann. (Die physikalische Wirkungsweise de Thermalpräzipitators versuchte der Vortragend populär darzustellen. Nach Ansicht des Ref. kan sein Prinzip am übersichtlichsten und zugleich exak durch folgende Gedankenschritte erfaßt werden Temperaturgefälle bedeutet Gefälle der mittlere Molekülgeschwindigkeit. Bei gleicher Molekülzahl dichte bedeutet Abnahme der mittleren Molekülge schwindigkeit Abnahme des Gasdruckes auf ein von den Stößen der Moleküle getroffene Wand i Gasraum. Letzteres Resultat läßt sich auch direk aus dem Gasgesetz entnehmen, wonach bei gleiche Molekülzahldichte der Druck mit der Temperatur i gleichem Sinn fällt oder steigt. Unsere Staubpartike bleiben den Gasmolekülen gegenüber aber „Wände“ auf die nun von seiten der heißeren Gaszone he ein „Überdruck“ wirkt...).

Hinsichtlich der besonderen Adsorptionskräft an Ecken und Kanten von Bruchflächen verwies de Vortragende auf die elektronenmikroskopische Vorkriegsuntersuchungen an Aerosolen von P. A Thiessen und Mitarbeitern (u. a. A. Winkel D. Beischer), welche schon die Aufnahme vo kolloidem Silber verfolgt hatten. B. v. Borrie (s. oben) hatte in seinem Vortrag aus der neueren Forschung nach dieser Methode Bilder gezeigt. Au ihnen war z. B. hervorgegangen, daß frischer Quarz bruch lebhaft kolloides Silber, bevorzugt an de Kanten, adsorbiert, daß diese Oberflächenaktivitä jedoch praktisch verschwunden ist, wenn vorhe Blutplasma oder Wiesbadener Kochbrunnen-Elek tro-Aerosol mit dem frischen Quarzpulver zu sammengetroffen war[8]).

---

[5]) Vgl. hierzu: H. Forestier u. J. P. Kiehl, J. chim. Phys. **47,** 165 (1950), die Einfluß von Gasadsorption auf RK.-Geschwindigkeit zwischen festen Metalloxyden feststellten. (Der Ref.).

[6]) Zur Ergänzung sei auf die 3 einschlägigen Vorträge der Staubtagung in Kissingen, April 1954 hingewiesen, s. Bericht in Kolloid-Zeitschrift (erscheint demnächst).

[7]) Zum Vergleich sei angemerkt, daß die nach 2 unabhängigen Verfahren abgeschätzten, überhaup höchsten Werte spezif. Oberflächenarbeit (für hoch schmelzende und harte Metalle wie Platinmetall und Wolfram) rd. das 2- bis 3-fache betragen, s Zusammenstellung bei J. L. v. Eichborn, Werk stoffe u. Korrosion **2,** 212 (1951).

[8]) Zu der Elektroaerosol-Therapie gegen Silikos s. z. B. Bericht der Schwebstofftechn. Arbeitstagung Mainz 1953, Kolloid-Z. **133,** 133 (1953).

H. Sales und G. F. Hüttig-Graz („**Neuere gebnisse auf dem Gebiet der Zermahgskinetik**") glauben mit der Auffassung, daß visses „Spektrum" unterschiedlich starker Bingen zwischen den Körperbausteinen stufense, mit abnehmender Zerfallswahrscheinlichkeit l -geschwindigkeit bei der Mahlung überwunden rden muß, sowie der Auffassung des Fortganges Zermahlung einer Kornklasse bei Fortfall etwa rend wirkenden Nachschubes (aus gröberen, zerhlenen Körnern) als nach dem Gesetz einer mischen Reaktion erster Ordnung (wie z. B. einer fallsreaktion) bei Mahlversuchen mit Quarzsand einer bemerkenswerten Feststellung gekommen sein. Die zu beobachtende „effektive Geschwindigtskonstante" der Zermahlung einer jeden Kornsse ist bei den feineren Klassen eines Kornnisches insofern nicht ohne weiteres gleich der bsoluten" Geschwindigkeitskonstante anzunehn, als ständig Nachschub aus der Zermahlung berer Klassen stattfindet. Die „absolute Gewindigkeitskonstante" wird hierbei für alle Kornssen eines Mahlgutes insoweit als praktisch gleich ß angenommen, inwieweit der Angriff der Mahlane von der Teilchengröße feinerer Mahlgutfraknen nicht mehr viel abhängt und inwieweit im sentlichen dieselbe vorherrschende Bausteindungsstärke beim Zerfall aller Fraktionen maßend ist. Für die jeweils gröbste Kornfraktion des sgangs-Mahlgutes müßte sich jedoch die absolute schwindigkeitskonstante durch Messung bis zum schwinden dieser Fraktion bestimmen lassen.

Die Autoren, von denen Sales ohne Unterstütg durch seinen Lehrer die Thesen allein vorg, haben nun gefunden, daß von der so gemesseı „Geschwindigkeitskonstante der Zermahlungsktion" die „effektiven Konstanten" derjenigen eren Fraktionen im Quarz-Mahlgut sich **nicht** erschieden, welche noch ständig Nachschub erten haben mußten. Das ist nur so zu verstehen, 3 der gesamte Nachschub in immer gleichem Plan die verschiedenen Fraktionen verteilt wird und auf das einheitliche Gesetz der Abnahme der rnanzahl durch den Mühlenangriff nicht störend wirkt. Dann müssen aber auch die Verteilungsven der Bruchstücke jedes Kornes einer gröberen sse praktisch immer dieselben bleiben. Die toren lassen es noch ganz dahingestellt, ob es sich . ein speziell nur für Quarz geltendes Schema des falls in der Mühle handelt.

In der besonders lebhaften Diskussion wurde weise die Namengebung „Zermahlungskinetik" irreführend bemängelt, da es sich „nur um eine tistische Erfassung der Vorgänge" im Mahlgut ndele. Nach Ansicht des Ref. ist der Name in nsicht auf den ebenfalls von Hüttig erstmals sonders verdeutlichten Begriff des „Mühlengleichvichtes"[9]) in konsequenter Entsprechung gewählt.

Zum Hauptergebnis der Versuche von Sales hatte H. Rumpf-Augsburg seine Verwunderung ausgesprochen, weil nach praktischen Erfahrungen die Art des Mühlenangriffs auf feinere Kornklassen von der Art des Kornaufbaus des jeweils vorhandenen Mahlgutes mit abhinge. Etwa vorhandene gröbere Körner wirkten z. B. auf die feineren mit „wie Mahlkugeln". Hiernach sollten die effektiven Geschwindigkeitskonstanten der feineren Kornklassen sich mit dem Abbau der gröberen Körner im Verlauf der Mahlung stetig ändern. Zur Strassen-Wiesbaden erinnerte an die (Theimer in Zusammenarbeit mit Hüttig und Moser prinzipiell geglückte) statistisch-mechanische Deutung der Rosin-Rammlerschen Kornaufbaugesetzmäßigkeit und die systematische Verschiebung der Kornaufbaukennlinie, die für die Mühlenart in Kombination mit einem Mahlgut kennzeichnend ist, zu größeren mittleren Feinheiten, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Strassen vermutet etwa in der anfänglich parallel gehenden zahlenmäßigen Abnahme aller Fraktionen einen Grund, daß die von der Anwesenheit der gröbsten Körner beeinflußte Mahlung mittelfeiner Körner in ihrer effektiven Geschwindigkeitskonstante während der ganzen Zeit doch unverändert bleibt.

Die Diskussion verlagerte sich weiterhin von diesen seitens mancher Zuhörer als „zu abstrakt" empfundenen statistischen Fragestellung nochmals der von Götte-Aachen angeschnittenen Frage der planmäßigen Verringerung benötigter Mahlenergie zu, worüber bei Flüssigkeitsmahlung in Form von Zusätzen zum flüssigen Medium und bei Trockenmahlung in Form pulverförmiger Mahlhilfsstoffzusätze bisher nur verstreute Mitteilungen der Technik und Laborversuche veröffentlicht vorliegen. Zur Klärung der Begriffe, welcher „Art" Kräfte die in der Freien Oberflächenenergie zum Ausdruck kommenden Oberflächenkräfte angehören, sei zu Ausführungen des Vortragenden einerseits und des Ref. anderseits durch den Ref. zusammenfassend wie folgt Stellung genommen:

Die bei der Schaffung neuer Oberfläche freiwerdenden bzw. zu übewindenden Kräfte sind die als Kräfte zwischen den Bausteinen des zerrissenen Körpers wirkenden Bindungskräfte schlechthin. Es gibt nicht Kräfte, welche die Kohäsion des unzerrissenen Körpers bewirken, und daneben andere („molekulare Nahkräfte"), die im Augenblick der Trennung eine Rolle spielen. Die „Kohäsionskräfte" können bei Freilegung frischer Oberfläche des Körpers sich jedoch anwesenden Fremdatomen und -molekülen gegenüber als ganz unspeziell wirkende molekulare „Adhäsionskräfte" auswirken.

Im klassischen Fall offensichtlicher Freier Oberflächenenergie, nämlich demjenigen von Flüssigkeitsoberflächen, wo sie sich als „Oberflächenspannung" (besser „-tension", vgl. Gründe des Ref. in Kolloid-Z. **112** (1949)) manifestiert, handelt es sich bei den Kohäsionskräften um „zwischenmolekulare Kräfte". Das gleiche gilt für alle Molekülgitter von Festkörpern. In diesen Fällen sind die Beträge der Freien Oberflächenenergie auch relativ gering, bei nichtmetallischen Flüssigkeiten z. B. im Höchstfall (Wasser) 72 erg/cm², bei organischen Molekülgittern schätzungsweise nur einige hundert erg/cm². Bei flüssigen Metallen hat man es schon mit der metallischen Bindung, wenn auch ohne die zusätzlichen Ordnungskräfte des festen Gitters zu tun. Bei Quecksilber erreicht die Freie Oberflächenenergie rd.

[9]) Jeder Art Mühlenangriff auf eine chemische hlgutart gehört ein bestimmtes Fraktionsgleichwichts-Gemisch zu; und zwar weil die feineren aktionen mit der Dauer der Mahlung auch wieder sammenfritten und so eine gegenläufige Wirkung r Mühle die Mahlung bis auf beliebig kleine Kornßen unterbindet. Vgl. z.B. G. F. Hüttig, DEMA Monographien **21,** 96 (1952); Mon. Hefte emie **84,** 272 (1953); K. Engel, Farbe u. Lack **56,** 2 (1950).

600 erg/cm². Bei den Hauptvalenzgittern dagegen kann man schlecht von „zwischenmolekularen" Kräften sprechen, obwohl es sich nach wie vor um die Kräfte zwischen den Bausteinen des Körpers handelt. Bekanntlich versagt bei solchen Festkörpern auch in gewisser Hinsicht der Molekülbegriff überhaupt, indem man der Auffassung sein kann, es bei einem Einkristall mit einem Riesenmolekül zu tun zu haben. Über die bei solchen Kö pern notwendige spezif. Oberflächenarbeit wurd im Ref. zum Vortrag von Götte bereits Zahl genannt.

Die Vorträge sollen ausführlich in den Fachze schriften: „Tonindustriezeitung" und „Zement, Kal Gips" erscheinen.

Wissenschaftlich-technische Sammelberichte

Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch Adsorption

(Pulver, poröse Stoffe u. a. kolloide Systeme)

Von W. L. H. Moll (Berlin)

(Eingegangen am 5. Juli 1954)

Über die Grenzfläche heterogener Systeme in kolloider Zerteilung wissen wir verhältnismäßig wenig, obwohl sie als der Ort des Stoff- und Energie-Austausches von großer Bedeutung ist. Selbst die Größenordnung der spezifischen Oberfläche war bis vor 2 Jahrzehnten nur in wenigen Fällen bekannt. F. V. von Hahn beschreibt in seinem Buche „Dispersoidanalyse" (Dresden und Leipzig, 1928) eine große Anzahl von Verfahren zur Bestimmung der Teilchengröße, bzw. -oberfläche.

Zu den klassischen Methoden sind seitdem viele neue Verfahren hinzugekommen (32, 66b). Zur Bestimmung von Kolloiden wurden in dem letzten Jahrzehnt vor allem die Elektronenmikroskopie, die Methode des Strömungs-Widerstandes und die Adsorption verwandt, letztere meist nach S. Brunauer, P. H. Emmet und E. Teller („B. E. T."), und W. D. Harkins und G. Jura („H. J."). Über das B. E. T.-Verfahren gibt es bereits eine umfangreiche anglo-amerikanische Literatur. Hier soll vor allem ein Überblick über die analytische Anwendbarkeit gegeben werden unter besonderer Berücksichtigung der Arbeiten der letzten 10 Jahre. Auch bei dieser Beschränkung ist eine Vollständigkeit kaum möglich.

Im ersten Teil wird das B. E. T.-Verfahren beschrieben. 1. Apparatur, 2. Vorbehandlung der zu untersuchenden Materialien, 3. zur Messung verwandte Gase, 4. Auswertung der Messungen. In einem zweiten Teil werden Versuche mitgeteilt, das B. E. T.-Verfahren durch unabhängige Methoden nachzuprüfen. Im dritten Teil werden die Adsorptions-Methoden von Harkins und Jura zur Bestimmung der Oberfläche beschrieben. Der vierte Teil bringt die Adsorption in Lösungen. Im fünften Teil werden die besonderen Probleme der Messung poröser Stoffe behandelt. Der sechste Teil enthält weitere Anwendungen der Adsorptions-Methode und eine Aufzählung der untersuchten Stoffe. Im siebten Teil werden einige theoretische Arbeiten über die Adsorptionsmethoden besprochen.

I. Das B. E. T.-Verfahren

Das B. E. T.-Verfahren dient zur relativen und absoluten Bestimmung von Oberflächen kolloider Größenordnung, also etwa von 1 bis 1000 m²/g dispergierter Substanz (entsprechend einer Teilchengröße von 1 μ — 1 mμ). Die relative bzw. absolute Genauigkeit ist 10—20%, zum Teil auch besser. Untersucht wurden u. a. Katalysatoren, Adsorbentien, Bodenproben, Textilien und viele andere technischen Produkte. Das Verfahren beruht auf d Bestimmung der Adsorptionsisothermen mit inerte Gasen bei tiefen Temperaturen und niedrige Drucken (z. B. Stickstoff bei —195,8°, Butan bei 0 Wasser bei 25° C). Die Adsorptionsisotherme wi meist so aufgenommen, daß man wachsende Menge eines Gases auf das Adsorbens einwirken läßt u die zugehörigen Gleichgewichtsdrucke mißt. Trä man auf der Ordinate das adsorbierte Gasvolume (durch Druckabfall oder Wägung bestimmt), a der Abszisse den relativen Druck p/p_0 auf (p bz p_0 bedeuten den Gleichgewichtsdruck über dem A sorbens, bzw. über der Flüssigkeit), so erhält ma eine S-förmige Adsorptionsisotherme. Auf eine zur Abszisse konkaven Anstieg folgt ein gradlinig Teil, darauf wieder ein steilerer Anstieg. Der Punk bei dem der geradlinige Teil der Kurve beginn entspricht nach B. E. T. einer **monomolekulare Bedeckung des Adsorbens.** Das in diesem „B"-Punk adsorbierte Gasvolumen enthält eine bestimmt Zahl Moleküle. Diese nehmen im verflüssigten Z stand ein bestimmtes Volumen ein. Unter der A nahme von kugelförmigen Molekülen kann ma das Volumen bzw. die Fläche berechnen, die ei Molekül in der Adsorptionsschicht beanspruch (Z. B. 16,2 Å² für Stickstoff, 32 Å² für Butan). Di Multiplikation dieser Zahl mit der Gesamtzahl de adsorbierten Moleküle, dividiert durch das Gewich des Adsorbens gibt die gesuchte spezifische Obe fläche.

1. Apparatur

Das B. E. T.-Verfahren und die dabei angewandt Apparatur wird von ihren Erfindern in verschiede nen Monographien (11a, 22a) und Zeitschrifte 11b, 22e, d) beschrieben, Modifikationen bringe (20, 30e), genaue Einzelheiten der Apparatur (42a Das B. E. T.-Verfahren erfordert einschließlich de Vorbereitung der Proben einen Tag oder mehre Tage und bedingt einen erheblichen Aufwand a Apparaturen. (Arbeiten mit flüssigem Stickstoff Es wurden daher verschiedene Methoden vo geschlagen, die einfacher und schneller arbeite W. B. Innes beschrieb ein automatisches Schnel Verfahren (40). Die Oberfläche berechnete er au der Zeit, in der ein relativer Druck von 0,2 erreic wird. Die Bestimmung dauert 15 Minuten. Di Übereinstimmung mit der normalen B. E. T.-Metho beträgt 5%, die Reproduzierbarkeit 3%. Mit de selben Apparatur kann man auch die Porosität b stimmen. G. Jura und R. E. Powell (44b) en

ickelten ein Schnellverfahren auf Grund der Beobhtung, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit scharf fällt, wenn eine monomolekulare Bedeckung erricht ist. Sie bestimmten die Oberfläche von Silii gel mit Ammoniak bei 0° zu 290 m²/g, von Anatas it Wasser bei 25° zu 8,6 m²/g. Die Werte waren 0% zu niedrig. Nach dieser Methode wurde die berfläche von Kaolin, Aluminiumoxyd und Magneumcarbonat in Stickstoff in guter Übereinstimung mit B. E. T. bestimmt (9). Andere Autoren (8) nden bei der Adsorption von Methanol an Lignit weichungen.

Vorbehandlung der Proben

Ein großer Teil früherer Messungen ist nicht ehr verwendbar, da der Zustand der Oberflächen s Adsorbens undefiniert bzw. unreproduzierbar ar. Um möglichst alle Adsorptions-Schichten bzw. erunreinigungen der Oberflächen zu entfernen, hitzte man daher bei den ersten B. E. T.-Versuen die Proben im Hochvakuum bei Temperaturen, e nur von der Beständigkeit des Materials bzw. r verwandten Apparatur begrenzt waren (Glas w. Quarz) (11b). Später zeigte es sich, daß häufig ch Temperaturen wenig über 100°, ja u. U. auch ne Entgasung bei Zimmer-Temperatur zu brauchren Ergebnissen führte (22e). Im allgemeinen eigt die Adsorptions-Kapazität mit steigender Vorhandlungs-Temperatur bis zu einem Maximum nfolge Trocknung und Entgasung) und fällt dann i noch höherer Temperatur wieder ab (Sinterung). ie Oberfläche von kolloidem Siliziumdioxyd-Pulver w. -gel betrug bei 350° : 400—800 m²/g. Bei mperatur-Erhöhung fiel sie ab bis auf den zehnn Teil bei 1000° C (80). Ein anderer Autor fand r die spezifische Oberfläche von kolloider Kieselure nach der Entgasung bei 150° oder 600° C denlben Wert von 300 m²/g (12a). Aktive Magnesia urde bei 250° C und 10^{-6} mm entgast. Nach 4 Stunn Entgasung nahm die Oberfläche um 1,6%, nach Stunden um 3,2% ab (84). Die spezifische Oberche von Aluminium-Oxyd und -Trihydrat war ch einstündigem Erhitzen auf 225° : 2,3 m²/g, f 240° : 21 m²/g, auf 400° C : 304 m²/g (68). Die ezifische Oberfläche von Aluminiumhydroxydw. -Oxyd zeigte nach R. Fricke (25) bei der Erzung ein verschiedenes Verhalten je nach der sgangs-Struktur. Die Oberfläche des feinkristalli-n BAYERIT stieg von 28 auf 431 m²/g bei 400° d fiel bei weiterem Erhitzen ab bis auf 33 m²/g i 1100° C. Die Oberfläche des feinporösen OEHMIT stieg beim Erhitzen nur wenig von 196 f 211 m²/g bei 400°, bei weiterem Erhitzen fiel e Oberfläche langsam ab bis auf 37 m²/g bei 1100°. asmaskenkohle wurde im Vakuum auf 300—1200° C hitzt (22g). Beim Erhitzen von Montmorillonit nd Attapulgit auf 60° erhielt man nur 80% r Fläche, die nach einer Vorbehandlung bei 0° C gemessen wurde (5). Zuckerkohle besaß nach ner Erhitzung auf 500° eine spezifische Oberfläche n 230 m²/g. Beim Erhitzen auf 800° stieg diese f 250 m²/g, bei noch höheren Temperaturen fiel e wieder steil ab: 900° : 200 m²/g, 1000° : 120 m²/g 0). Von geringerem Einfluß ist die Güte des Vauums. Bei einer Verbesserung des Vakuums von $\cdot 10^{-5}$ auf 10^{-7} wuchs die Oberfläche nur um 3% (9).

Das Meßgas

Das B. E. T.-Verfahren wurde auf Grund von essungen mit Stickstoff entwickelt. Da es unbeuem ist, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes (—195,8° C) zu arbeiten, wurden auch mit vielen anderen Gasen und Dämpfen Messungen durchgeführt, die unter bestimmten Voraussetzungen ebenfalls zu richtigen Ergebnissen führten. Da man bei konstanter Temperatur in der Nähe des Kondensationspunktes arbeiten muß, wurde häufig mit Butan gearbeitet, das einen Siedepunkt bei 0° C hat.

Grundsätzlich soll nur mit inerten Gasen gearbeitet werden, die physikalisch und reversibel adsorbiert werden. Unter Umständen kann man aber auch bei Chemisorption eine Oberflächenbestimmung durchführen. S. Brunauer und P. H. Emmet (11b) erhielten bei der Adsorption von Sauerstoff und Kohlenoxyd an Eisenkatalysatoren brauchbare Isothermen, wenn der Katalysator vorher mit den Gasen gesättigt und dann wieder abgepumpt wurde. G. K. Rideal und B. M. W. Trappnell (65) fanden, daß die Chemisorption an Wolfram von Sauerstoff und Kohlenoxyd reversibel mit geringer Aktivierungs-Energie erfolgt.

Eine Oberflächenbestimmung durch chemisorbierte Gase ist wohl nur dann möglich, wenn sich die chemische Reaktion auf eine monomolekulare Schicht der gesamten Oberfläche beschränkt. Die Regel ist daher die Verwendung von inerten Gasen, meist Stickstoff.

Für die BET-Methode verwandte Adsorptive:
Argon: 3b, 10, 11b, 15a, b, 18, 22e, f, 24a, 28a, 36, 44a, 61a, 64.
Andere Edelgase: 3b, d, 7a, 10, 22a, 61a.
Wasserstoff: 29a, 65, 78.
Sauerstoff: 10, 11b, 22e, 36, 65.
Stickstoff: 1, 3a, b, 5, 9, 10, 15a, b, 19, 20, 22, d, e, f, i, k, 30d, e, 36, 37, 43, 57, 63, 64, 68, 80.
Wasserdampf: 3b, 7c, 30b, c, d, 38c, 43, 44, 53b, 57, 67d, 71.
Kohlenmonoxyd: 11b, 22e, 61a, 65.
Kohlendioxyd: 11b, 16, 22e, 61a, 72a.
Ammoniak: 3b, 5b, 12b, 22e, 44, 66a.
Jod: 21, 50, 74, 84a, b.
Organische Verbindungen:
Methan, Aethan, Propan: 22e, 27a, 67a, b, c.
Butan: 3b, 11b, 12b, 22e, f, i, k, 27a, 30e, 68.
Pentan — Dekan: 7c, 15a, b, 30c, 53a, b, 63b, 69, 70.
Ungesättigte Paraffine: 3b, 15a, b, 20, 22i.
Benzol: 7c, 25, 49, 67d, 70.
Tetrachlorkohlenstoff: 7c, 63b, 70.
Freon: 12a, 22i.
Alkohole: 7c, 8, 26, 36, 53b, 67b.
Stearinsäure und Höhere Fettsäuren: 30a, 61, 66, 68, 75, 82.
Verschiedene Dämpfe: 3b, 16, 22e, 63b.

4. Auswertung der Versuche

Aus den gemessenen p- und v-Werten (reduziert auf den idealen Gaszustand) kann man die Isothermen zeichnen und aus dem gefundenen Punkt „B" die Oberfläche berechnen. Da der B-Punkt, der Beginn des gradlinigen Teiles der Adsorptions-Isothermen, häufig nicht deutlich zu erkennen ist, entwickelten B. E. T. verschiedene Formeln, die sie auch theoretisch zu begründen versuchten.

Meist wird folgende Gleichung angewandt:

$$\frac{p}{v\,(p_o - p)} = \frac{1}{v_m\,c} + \frac{(c-1)\,p}{v_m\,c\,p_o}$$

Dabei ist v das Volumen des adsorbierten Gases beim Gleichgewichtsdruck p. Der Sättigungsdruck des Dampfes ist p_0 bei derselben Temperatur. v_m ist das Volumen des Gases, das gerade eine monomolekulare Bedeckung bewirkt. c ist eine Konstante.

Trägt man p/v (p_0-p) als Ordinate gegen p/p_0 als Abzisse auf, so erhält man eine Gerade. Ihr Schnitt mit der Ordinaten gibt $1/v_m$ c, ihre Neigung ist $(c-1)/v_m c$. Daraus kann man v_m und c berechnen. Diese Gleichung gibt die Adsorptions-Isotherme nur bei kleinen Drucken bis zu etwa p/p_0 0,35 richtig wieder. Sie gibt nur dann zuverlässige Werte, wenn die Adsorptions-Isotherme S-förmig ist, und einen B-Punkt mit anschließendem geradlinigem Teil aufweist; c soll > 5 sein.

Die theoretische Bedeutung der B. E. T.-Gleichung ist umstritten. Als praktische Näherungsformel wird sie aber anerkannt und allgemein angewandt. Hat man nach der Gleichung v_m berechnet und damit die Zahl der in einer monomolekularen Schicht adsorbierten Moleküle, so braucht man diese Zahl nur mit dem Flächenbedarf des betreffenden Moleküls zu multiplizieren, um die Gesamtoberfläche des Adsorbens zu erhalten.

Leider ist nun der Flächenbedarf des Einzelmoleküls keine eindeutige Größe. B. E. T. berechneten aus der Dichte des bei 195,8° C verflüssigten Stickstoffes unter der Annahme eines kugelförmigen Moleküls eine Querschnittfläche von 16,2 Å². Diese Berechnung ist zunächst willkürlich, versuchsweise rechneten die Autoren auch mit der kleineren Fläche des verfestigten Stickstoffs. H. K. Livingston (51) berechnete aus der van der Waalsschen Konstante b einen Wert von 15,4 Å². W. B. Harkins und G. Jura fanden nach ihrer „Absolut-Methode" (s. T. III) ebenfalls einen niedrigeren Wert. Sie diskutierten sogar die Frage, ob je nach der Natur der untersuchten Oberfläche Werte von 14,05, 15,25 oder 16,05 Å² einzusetzen wären. (30e). Schließlich einigten sich die meisten Autoren auf Grund von unten beschriebenen Untersuchungen auf den Wert 16,2 Å² für Stickstoff.

Beim Vergleich der mit **verschiedenen** Gasen gemessenen Flächen fanden B. E. T. u. a. Autoren im allgemeinen erheblich (bis zu 50%) kleinere Flächen, als mit Stickstoff gemessen wurde (61a). Nach dem heutigen Stand der Erkenntnis muß man annehmen, daß die adsorbierten Moleküle (außer Stickstoff!) in der ersten Adsorptionsschicht tatsächlich eine lockerere Schicht von geringerer Dichte bilden. Für jedes Gas muß man also einen durch Vergleich mit Messungen im Stickstoff errechneten Flächenbedarf einsetzen. Durch diese Korrektur wird der Fehler der Oberfläche erhöht. Bei Messungen mit anderen Gasen als Stickstoff sind außerdem weitere Komplikationen zu erwarten (s. T. VI).

II. Nachprüfung der B. E. T. Methode

Infolge der unsicheren Grundlage der B. E. T.-Methode bestand ein Bedürfnis, ihre Ergebnisse durch Vergleich mit unabhängigen Methoden nachzuprüfen. Das war möglich durch Anwendung der B. E. T.-Methode auf möglichst gleichförmige Modellsubstanzen, deren Größe durch das Mikroskop bzw. Elektronen-Mikroskop bestimmt werden konnte. P. H. Emmet und Mitarbeiter (22 i, k) untersuchten die Adsorption an Silber- und Monelfolien, Glaskugeln (Durchmesser 7 μ) und verschiedenen Pulvern. Wie erwartet, fanden sie durch Adsorptions-Messungen größere Flächen als berechnet. Das Verhältnis der durch Adsorption gemessenen Fläche zu der geometrisch bestimmten Fläche nannten sie „Rauheits-Faktor" (definitionsgemäß $> 1{,}0$). Dieser betrug 1,0 bis 1,4, war also von einer vernünftigen Größenordnung. Als Rauheitsfaktor für Kupferpulver fanden sie für einen Radius von 15 bis 20 μ: 1,07, für 10—15 μ: 1,34, für Zinkpulver 1,76 bis 1,81. R. B. Anderson und P. H. Emmet (3a) bestimmten für verschiedene Ruß-Sorten Rauheitsfaktoren von 1,43, 0,96, 1,08, 1,07. Für zwei weitere poröse Ruß-Sorten fanden sie 7,30 und 4,29. G. B. Alexander und R. K. Iler (1) bestimmten die Teilchengröße von kolloider Kieselsäure 1. mit der B. E. T.-Methode, 2. mit dem Elektronenmikroskop und 3. durch Licht-Streuung einer wäßrigen Suspension. Die Teilchengrößen betrugen 15—60 mμ. Die Bestimmung nach 1. gab eine 17% kleinere Fläche als nach 2., diese war wieder etwas kleiner als nach 3. bestimmt. Bei der Schwierigkeit, aus der Teilchengrößenverteilungskurve mit nicht genau bekannter Form der Teilchen auf die Oberfläche zu schließen, kann die Übereinstimmung als befriedigend angesehen werden. Ein Vergleich der verschiedenen Methoden ist an Pulvern jedenfalls schwieriger durchzuführen als an makroskopisch gut definierten Körpern, z. B. Metallblechen. R. Bowers (10) bestimmte die Adsorption von Stickstoff, Argon und Sauerstoff an einer Aluminiumfolie von 306 cm² durch ihre Gewichtszunahme mit Hilfe einer Mikrowaage. Er fand einen Rauheitsfaktor von 1,27. Der Autor nahm an, daß auch nach der Vorbehandlung (12-stündiges Erhitzen auf 350° bei einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-6}$ mm) eine Schicht von chemisorbiertem Sauerstoff auf dem Aluminium war. T. N. Rhodin (64) untersuchte die Adsorption von Stickstoff und Argon an besonders sorgfältig hergestellten Kupferkristallen und Zinkeinkristallen (Fläche 1011, die Fläche der Kante betrug nur 0,5%). Die Adsorptionsisotherme wurde mit einer Quarzmikrowaage bestimmt (Empfindlichkeit $0{,}2 \cdot 10^{-7}$ g, Vakuum 10^{-7} mm). Die Rauheitsfaktoren für Kupfer und Zink betrugen in Stickstoff 1,20 bzw. 1,16, in Argon 1,17 bzw. 1,13.

Nach diesen Versuchen scheint die B. E. T.-Methode geeignet zu sein, exakte und zuverlässige Werte für die Größe der Oberfläche zu liefern.

III. Die Harkins-Jura-Methoden

Da die B. E. T.-Methode als experimentell schwierig und halbempirisch gilt, bemühten sich mehrere Autoren, einfachere und theoretisch besser gesicherte Verfahren zu finden. W. D. Harkins und G. Jura (30, b, d) entwickelten eine „Absolut-Methode" für die Bestimmung der Fläche von feinen Kristallpulvern, die auf thermodynamischer Grundlage (Adsorptionsgleichung von Gibbs) beruht. Das Verfahren ist prinzipiell einfach: Das zu untersuchende Pulver (Titandioxyd) wird durch Erhitzen entgast und darauf in einem Thermostaten bei 25° C mit einem Raum in Verbindung gebracht, der gesättigten Dampf einer gut benetzenden Flüssigkeit (Wasser) enthält. Nach einigen Tagen ist Gleichgewicht eingetreten, das Pulver hat sich mit einer Wasserhaut überzogen. Darauf wird der Kolben mit dem Pulver unter Wasser zerbrochen und die Immersionswärme mit einem hochempfindlichen Kalorimeter gemessen. Der Wärmebetrag (in erg/g) dividiert durch die gesamte Oberflächenenergie des Wassers (118 erg/cm²) gibt die Oberfläche von einem Gramm Pulver. Für ein Muster erhielten die Autoren 13,8 m²/g (nach B. E. T. 13,9 m²/g), für ein anderes Muster 8,9 m²/g (nach B. E. T. 9,6 m²/g). Da die Absolut-Methode experimentell schwierig ist, kann sie nach Ansicht der Autoren nur als Standardmethode angewandt werden.

W. D. Harkins und G. Jura (30e) entwickelten daher eine weitere Methode, welche wie das B. E. T.-Verfahren auf der Aufnahme von Adsorptionsiso-

hermen beruht, aber ohne die Annahme einer monomolekularen Bedeckung oder eines bestimmten Flächenbedarfs der adsorbierten Moleküle, die Oberfläche des Adsorbens zu berechnen gestattet. Zugrunde liegt die zunächst empirische Gleichung: $g\ p/p_0 = B\text{-}A/v^2$. B und A sind Konstanten. Trägt man log p/p_0 gegen $1/v^2$ auf, so erhält man eine Gerade. Da das adsorbierte Volumen zum Quadrat eingeht, muß es besonders genau bestimmt werden. Die Fläche des Adsorbens ist $= k \cdot s^{1}/_{2} \cdot s$ ist die Neigung der Geraden, k eine aus der Absolutmethode (s. oben) abgeleitete Konstante (z. B. für Stickstoff bei — 195,8° = 4,04, für Butan bei 0° 13,6, für Wasser bei 25° C: 3,83). Die Oberflächen von Titandioxyd, Zirconsilikat, Bariumsulfat und Siliciumdioxyd gaben in Stickstoff, Wasserdampf, Butan und Heptan dieselben Oberflächen, auch nach der B. E. T.-Methode, für diese aber nur für Stickstoff.

E. H. Löser und W. D. Harkins (53a) bestimmten nach derselben Methode die Oberflächen von 21 nicht porösen Stoffen (Metalle, Oxyde, Sulfide, Graphit) in Heptan und Hexan. Die Ergebnisse stimmten mit den Werten nach B. E. T. überein.

H. E. Ries und Mitarbeiter verglichen die B. E. T.- und H. J.-Methoden für die Adsorption von Stickstoff und Ammoniak an Co-Katalysatoren. Die Oberflächen stimmten auf 2% überein (66a). Zu demselben Ergebnis kamen auch F. E. Bartell und Mitarbeiter bei der Bestimmung der Oberfläche von Graphit, Ruß, Diamantpulver und Siliciumcarbid in Stickstoff (7a) und von Silicagel in verschiedenen Dämpfen (7b, c, d).

Die Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden voneinander unabhängigen Harkins-Jura-Methoden mit dem B. E. T.-Verfahren kann man als eine gegenseitige Bestätigung auffassen.

V. Adsorption aus Lösungen

Wegen des experimentellen Aufwandes der B. E. T.- und HJ-Methoden bestand ein Bedürfnis nach einem einfacheren Verfahren. W. D. Harkins und D. Jans (30a) bestimmten die Adsorption einer Lösung von Oleïnsäure an Titan- und Siliciumdioxyd. Die Adsorptionsisotherme strebte einem Sättigungswert zu, bei dem durch 1 g Adsorbens eine maximale Menge Oleïnsäure gebunden wurde. Unter der Annahme einer monomolekularen Bedeckung und eines bestimmten Flächenbedarfs der Oleïnsäure berechneten sie die spezifische Fläche des Adsorbens. Diese Methode wurde in der Folge viel angewandt, insbesondere die Adsorption von Stearinsäure. Untersucht wurde unter anderem: Diatomeenerde, die Oxyde von Titan, Silicium, Aluminium, weiter Katalysatoren in verschiedenen Betriebszuständen. (66). Die Ergebnisse stimmten mit der B. E. T.-Methode überein. Für die Untersuchung von Aluminiumoxyd und -hydroxyd wurde folgende Vorschrift ausgearbeitet (68): 5 g werden bei 115° getrocknet, mit 50 ml einer 0,05 molaren Lösung von Stearinsäure in Benzol eine Stunde bei 25° C geschüttelt. Nach dem Absetzen bzw. Zentrifugieren werden 10 ccm abpipettiert und bei 85° zur Trockne verdampft. Der Flächenbedarf eines Stearinsäuremoleküls wird zu 17,2 Å² angenommen. Die Autoren erhielten dieselben Werte wie nach B. E. T. mit Stickstoff und Butan. Eine Schnellmethode (2 Stunden) wird in (61) beschrieben (Lösung von 10 g Stearinsäure in einem Liter Methanol, Gehaltsbestimmung der Lösung durch Leitfähigkeitstitration, Flächenbedarf 20,5 Å²). Die Oberflächen von Titan- und Siliciumdioxyd, Titan- und Siliciumcarbid wurden durch Adsorption einer Lösung von Stearinsäure in Benzol 1. bei konstanter Temperatur und variabler Konzentration, 2. bei variabler Temperatur und konstanter Konzentration bestimmt (35). Beide Methoden gaben übereinstimmende Ergebnisse. Die Anwendung der Stearinsäure setzt gute Trocknung voraus. Der Einfluß von Wasser auf die Adsorption an Aluminium, Chrom- und Kupferpulver und Kadmium-, Eisen-, Blei- und Nickeloxyd war unterschiedlich (48). Bei Ausschluß von Wasser fand nur physikalische Adsorption statt. Bei Gegenwart von Wasser wurde dieses teilweise durch Stearinsäure verdrängt, in anderen Fällen wurde eine mono- oder auch polymolekulare Metallseifenschicht gebildet. Außer der Stearinsäure wurden auch niedere Fettsäuren (50) und Alkohole (26) dazu verwandt, die Größe von Oberflächen auszumessen. Nur selten trifft man noch auf die früher viel verwandte „Methylenblaumethode“ (24b, 39). Nach einer Faustformel entspricht 1 mg adsorbiertes Methylenblau einer Fläche von 1 m². Der basische Farbstoff wird bevorzugt von sauren Gruppen chemisorbiert, er wurde daher z. B. zur Bestimmung der Carboxylgruppen der Cellulose verwandt (81). Die Adsorption von Farbstoffen an TiO_2 und ZnO wurde untersucht und mit den Ergebnissen der B. E. T.-Methode und des Elektronenmikroskops verglichen (23b). Die relative Oberfläche von Aluminiumoxyd für die chromatographische Analyse wurde auch durch Adsorption von anorganischen Salzlösungen bestimmt (33, 60). Technische Bedeutung hat die Bestimmung der „Jodzahl“ als relatives Maß für die Oberfläche von Magnesiumoxyd (21, 84a, b), Ruß (74) und Zuckerkohle (50). Bei allen Messungen der Adsorption aus Lösungen ist zu berücksichtigen, daß auch das Lösungsmittel, wenn auch in beschränktem Maße, adsorbiert werden kann.

V. Messungen an porösen Substanzen

Aktive Kohle, Silicagel und andere anorganische und organische Gele sind als gute Adsorbentien bekannt. Die primäre Ursache der Adsorption ist auch hier ihre große (innere) Oberfläche. Ihre Bestimmung kann im allgemeinen nach denselben bisher besprochenen Verfahren erfolgen. Bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen erhält man bei einem hohen relativen Druck (z. B. p/p_0 : 0,9) einen steilen Anstieg der adsorbierten Menge. Bei der Desorption findet man einen entsprechenden Abfall bei einem etwas kleineren relativen Druck (Hysterese). Den steilen Anstieg der adsorbierten Menge erklärt man durch eine Kapillarkondensation. Aus der Thomsonschen Gleichung kann man daraus den mittleren Kapillarradius berechnen. Grundlegende Arbeiten über: „Kapillaren, Kapillarität und Kapillarsysteme“ stammen von E. Manegold und Mitarbeitern (54), Überlegungen über den Zustand von Flüssigkeiten in Kapillaren von D. C. Carman (12c). B. E. T. (11c, 22e) bestimmten nach ihrer Methode die Oberfläche von Silicagel, Chromoxyd und anderen porösen Substanzen. Für hochaktive Holzkohle, deren Porenradius von der Größenordnung der adsorbierten Moleküle war, ist offenbar ihre Gleichung nicht anwendbar, da sie die Ausbildung von Mehrfachschichten voraussetzt. Für diesen Fall schlugen die Autoren für die Berechnung der Oberfläche die Gleichung vor:

$$p/v = p_0/v_m c + p/v_m.$$

P. H. Emmet und Mitarbeiter untersuchten die Adsorption an Holzkohle und Ruß (22 1), Gasmas-

kenkohle (22 g) und Glasfritten mit Porenradien von 16—20 Å und einer Fläche von 128—232 m^2/g (22 f). A. von Antropoff bestimmte die Adsorption von Stickstoff- und Edelgasen an Aktivkohle in Abhängigkeit von der Entgasungstemperatur (3 d). Nach P. Kubelka (47) spielt die Adsorption nur bei sehr kleinen Drucken eine Rolle. Die überwiegende Menge der Dämpfe wird durch Kapillarkondensation in der Aktivkohle gebunden. P. C. Carman und F. A. Raal (12a) verglichen die Oberfläche von Siliciumdioxyd (300 m^2/g) und Ruß (960 m^2/g) als loses Pulver und in Form von Preßlingen. Der untere Teil der Adsorptionsisothermen ist in beiden Fällen identisch (innerhalb 1%). Bei hohem Kompressionsdruck (Porosität $< 0{,}6$) fanden die Autoren eine teilweise Blockierung der Oberfläche, die eine Quellung der Preßlinge während der Adsorption zur Folge hatte. Die kleinsten nachweisbaren Poren hatten einen Durchmesser von der Größe der zur Messung angewandten Moleküle. (CF_2Cl_2, $\phi = 6$ Å). Poren unter 30 Å waren mittels der Thomsonschen Gleichung nicht berechenbar wegen der Unsicherheit der anzuwendenden Korrekturen (Stärke der Adsorptionsschicht, Dichte und Oberflächenspannung der Flüssigkeit, Abweichungen vom kreisförmigen Querschnitt). Kennt man aus der Thomsonschen Gleichung den mittleren Porenradius r, weiter das experimentell leicht bestimmbare Gesamtporenvolumen V, so erhält man als „Innere Oberfläche" : $O = 2V/r$. Diese ist praktisch gleich der Gesamtoberfläche. Damit ist eine weitere, unabhängige Bestimmungsmethode für poröse Körper gegeben. Eine Übereinstimmung mit der B. E. T.-Methode wurde gefunden für die Desorptionsisothermen von Stickstoff und Wasserdampf an Aktiv-Kohle (43), bei Poren unter 22 Å allerdings nur für Stickstoff. An ein und derselben Isotherme konnte man aus der Lage des B-Punktes und des steilen Anstiegs bei der Kapillarkondensation zwei Werte für die Oberfläche berechnen. Diese Werte stimmten befriedigend überein für Benzol an Aluminiumoxyd (25) und für Wasser, Methyl-Aethyl- und Propylalkohol, Benzol, Hexan und Tetrachlorkohlenstoff und Silicagel (7 c). Die Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung der Porosität wurden in (6) diskutiert.

Von anderen Autoren wurde die Anwendbarkeit der Thomsonschen Gleichung für die Bestimmung von Porengrößen erheblich eingeschränkt (62) bzw. für spezielle Fälle bestritten (71). Ein besonderes Kapitel müßte die Porosität von quellbaren Stoffen, insbesondere der anorganischen und organischen Hochpolymeren behandeln. Ihre Porosität, bzw. innere Oberfläche, ist abhängig von ihrer Vorgeschichte. Für Baumwolle wurde nach der Entgasung bei Zimmertemperatur eine Oberfläche von 0,6 m^2/g nach B. E. T. gefunden. Nach dem Quellen in Natronlauge und aufeinanderfolgendem Verdrängen des Quellungsmittels durch Wasser, Alkohol und Benzol und vorsichtigem Trocknen erhielt man 70 m^2/g. Eine Nachbehandlung mit Stickstoff mit 25% relativer Feuchtigkeit setzte die Oberfläche auf 31 m^2/g herab, eine Behandlung mit 65% r. F. auf 2 m^2/g (28b, 37). Zu ähnlichen Folgerungen führten Untersuchungen über die Adsorption von Stearinsäure oder Phenol an Zellstoff und Papier (75) und über das Waschen von Baumwolle mit Natriumlaurat (77). Verschiedene Proteine hatten eine Oberfläche von 9,0 m^2/g, gequollen : 9,8 m^2/g.

Wenn auch die Porengrößen zuweilen auffallend einheitlich sind, so ist doch die Frage der Porengrößenverteilung ein wichtiges Problem (6a, 42b, 43, 50, 57).

VI. Weitere Anwendungen der B. E. T.- und H. J.-Methoden

Eine Literaturübersicht über die Anwendung der Adsorption in den letzten Jahren gab (31). „Über den Bildungsmechanismus adsorbierender und katalytisch wirksamer Aluminiumoxyde" berichtete (63a), über Tone und kolloide Bodenbestandteile (59). Durch Zersetzung von verschiedenen organischen, sauerstoffhaltigen Verbindungen gelang es, Kohlenstoff mit einer Oberfläche von 8—2100 m^2/g herzustellen (73). Die verstärkende Wirkung von Ruß auf Kautschuk war nicht proportional der Gesamtoberfläche (nach B. E. T.), sondern der äußeren, geometrischen Oberfläche, bestimmt durch das Elektronenmikroskop (69). Die Oberflächen verschiedener anorganischer Farbstoffe wurde nach B. E. T. bestimmt (22 h). Die spezifische Oberfläche von Porzellanpulver (0,5—35 μ) wurde nach B. E. T., der Sedimentationsanalyse und dem Widerstand gegen strömende Luft gemessen. Die B. E. T.-Werte waren fast doppelt so hoch wie die Werte nach den beiden anderen Methoden (3c). Bei der Untersuchung von Glaskugeln und verschiedenen Pulvern nach der Strömungsmethode (Stickstoff, Wasserstoff, Helium) wurde gefunden: Bei normalem Druck (Poiseuille-Strömung) wurde die äußere Oberfläche bestimmt, bei niedrigem Druck (Knudsen-Strömung) die innere Oberfläche. Die letzteren Werte stimmen mit den Ergebnissen nach B. E. T. und H. J. annähernd überein, die Differenz wurde als Oberfläche der „blinden" Poren gedeutet (64a). Untersucht wurden weiter: die Adsorption an Glaswolle (78a), die Porosität und der Rauheitsfaktor von Lackfilmen (21a), die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an Fullererde (26a). W. Rausch untersuchte die Adsorption von organischen Dämpfen an Zink. Bei der Phosphatierung wuchs die Oberfläche auf das Zehnfache (63b). E. U. Franck und H. Biedermann bestimmten die Oberfläche von platiniertem Platin mit Hilfe der Messung der Polarisationskapazität, der Adsorption von Methylenblau und nach B. E. T. zu etwa 200 m^2/g (24b). Die katalytische Wirksamkeit von Nickelpulver (30—127 m^2/g) war annähernd proportional der Oberfläche (80a).

Nach der B. E. T.- und H. J.-Methode bestimmte Stoffe

Alkalihalogenide: 19, 22e, 67a, b, c, 79b.
Aluminiumoxyd: 9, 22i, 25, 33, 45, 60, 63a, 66, 68.
Bariumsulfat: 30e, 38c, 46a.
Calciumfluorid: 16.
Zellulose: 28b, 37, 74, 79.
Eisen: 4a, 11b, 22d, e, 45.
Eisenoxyd: 4a, 15a, b, 46, 53a, 83.
Farbstoffe: 22h.
Glas: 4a, 22f, i, 46a, 71, 78a.
Kohlenstoff:
Aktive Kohle: 3d, 11c, 22e, g, 1, 26, 39, 43, 47, 49, 50, 71.
Ruß: 3a, b, 7a, 12a, b, 15a, b, 22e, h, l, 69, 73, 74.
Graphit: 7a, 18, 22e, 44a, 45, 53a, 83.
Diamant: 7a.
Carbide: 7a, 35.
Magnesiumoxyd und Carbonat: 9, 21, 84.
Metallfolien: 10, 22i, 24b, 63b, 64.
Metallpulver: 22e, i, k, 29a, 38a, 39, 45, 46a, 48, 53a, 64, 65, 83.
Metalloxyde: 21, 22e, i, 38a, 45, 48, 63a, b, 57, 66, 70, 78.
Siliciumdioxyd: 1.12a, b, 30a, c, 35, 38a, 66, 67b.
Silicagel: 7c, 11c, 22e, i, 44, 80.
Silikate: 3c, 9, 22e, 27a, 30e, 45, 59, 61, 66.
Sulfide: 22h, 53a, 67e.

tandioxyd: 14a, 15a, b, 23b, 30a, b, c, d, e, 35, 36, 38a, 44, 46a, 53a, 61a, 66a, 67b.

In dem vorliegenden Referat wurde bisher nur er die Bestimmung der Oberfläche von festen rpern berichtet. Durch Adsorption von Fettsäu- n oder Seifen aus Lösungen ist es möglich, auch e Teilchenoberfläche von Emulsionen zu bestim- en. Ein Beispiel ist die Bestimmung der Größe n Latexteilchen. Diese erfolgt einfach durch Titra- n einer Latexprobe mit einer Seifenlösung. Den dpunkt der Titration, die monomolekulare Be- ckung der Latexteilchen, erkennt man durch das ftreten von Seifenmizellen bei Zugabe von über- üssiger Seifenlösung. Diese „kritische Mizell- nzentration" kann bestimmt werden durch Mes- ng der Leitfähigkeit, Oberflächenspannung oder rch Titration mit Farbstoffen (46). Auf diese eise wurde die Teilchengröße von natürlichem tex (14) und synthetischen Mischpolymerisaten 2, 54a) in Übereinstimmung mit elektronenmikro- opischen Aufnahmen gefunden.

II. Zur Theorie der Oberflächenbestimmungs- ethoden

Vorliegendes Referat soll über die praktische An- endbarkeit der B. E. T.- und anderer Methoden be- chten. Dazu gehört ein Überblick über die Grund- genforschung und auch über die Theorie, insoweit e helfen kann, die Voraussetzungen der Anwend- rkeit, die Zuverlässigkeit und die Entwicklungs- öglichkeiten der Verfahren zu beurteilen. Über e Charakterisierung physikalischer Adsorptions- steme berichteten unter anderen G. D. Halsey 9), T. C. Tompkins (79a), D. Graham (27), er das Grenzgebiet der Chemisorption E. K. ideal und Mitarbeiter (65).

Mehrere Arbeiten behandelten die Thermo- ynamik (23a) und die statistische Mechanik der dsorption, insbesondere T. L. Hill (34) und andere utoren 24a, 41). Die Methoden von Harkins, ura und Bartell und Mitarbeitern (7a, b. c. d.) urden hinsichtlich ihrer thermodynamischen rundlagen von E. Landt kritisch besprochen und n dem Beispiel: Aktive Kohle/Benzol experimentell ntersucht (49).

Die meisten Adsorptionstheorien gehen von der leichung von J. Langmuir aus:

$$\frac{n}{x} = \frac{kp}{1+kp}$$

Darin ist n die Zahl der Moleküle, die bei dem ruck p adsorbiert sind, x ist die Zahl der maximal esetzbaren Plätze, k ist eine Konstante, in der die dsorptionswärme enthalten ist. Nach der Theorie oll n bei wachsendem Druck p eine Sättigung er- eichen, die einer monomolekularen Bedeckung ent- pricht. Tatsächlich steigt die Isotherme aber weiter n. B. E. T. (11c, 22c) schlossen daher auf eine Adsorp- ion in mehreren Molekülschichten.

Diese Folgerung wurde mit der Zeit allgemein nerkannt, ebenso ihre Formulierung (s. Teil I, 4), icht aber deren theoretische Begründung. Auf die heorie und ihre Kritik soll nicht näher eingegan- en werden (11c, 12b, 13, 15, 16, 22c, 29, 34, 41). n der Tat gilt die B. E. T.-Gleichung nur für einen elativen Druck bis etwa 0,35. Wenn dieser Bereich uch für eine rechnerische Auswertung ausreicht, o ist er doch ein deutlicher Hinweis auf die theore- sche Unzulänglichkeit der Gleichung. R. B. Ander- on (2) fand, daß die B. E. T.-Gleichung bis zu einem relativen Druck 0,7 die experimentellen Ergebnisse richtig widergibt, wenn man bei der graphischen Auswertung p/p_0 mit einem Faktor 0,6—0,7 multipliziert. Darin ist die Forderung enthalten, daß die freie Adsorptionsenergie in der zweiten und folgenden Schicht kleiner ist als die freie Kondensationswärme. In der B. E. T.-Theorie wurden diese Größen gleichgesetzt. Harkins und Jura (30c) maßen die Adsorptionswärme von Wasser an Titandioxyd in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Erst in ungefähr der fünften Adsorptionsschicht wird die Adsorptionswärme gleich der Kondensationswärme. Verschiedene Arbeiten zur Theorie der Adsorptionsisothermen stammen von G. F. Hüttig, O. T. Theimer und Mitarbeitern (38a, b, c, d). Durch eine Formulierung, in der die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle berücksichtigt war, vergrößerten sie den Gültigkeitsbereich der Isothermen bis auf höhere relative Drucke. Dieser Befund wurde von einige Autoren bestätigt (67b), von anderen bestritten (15a). Verschiedene Theoretiker stellten zwar bessere Adsorptionsisothermen auf. Diese führten aber zu mathematisch schwer auswertbaren Gleichungen, die für den vorliegenden Zweck auch nicht mehr leisteten als die B. E. T.-Gleichung. Bei niedrigen Drucken stimmten sie praktisch mit dieser überein.

Mehrere Arbeiten befaßten sich mit dem Zustand der Adsorptionsschicht, der Wirkung der Oberflächenspannung (56), dem Einfluß von Übersättigungserscheinungen (13). Eine Adsorptionshysterese wurde auch dann gefunden, wenn keine Kapillaren vorhanden waren. An ein- und demselben Adsorbens zeigten manche Dämpfe eine Hysterese, andere nicht (62).

Bei der Untersuchung des Flächenbedarfs unlöslicher Filme auf Wasser in Abhängigkeit vom Druck wurden in einigen Fällen mehrere Zwischenzustände zwischen dem gasförmigen und dem kondensierten Zustand gefunden. Analoge Phasenübergänge konnten auch für Gasfilme auf festen Körpern festgestellt werden, (28a, 67c), wurden aber von anderen Autoren wieder bestritten oder anders gedeutet (16, 72). Daß die ersten adsorbierten Schichten physikalische Eigenschaften aufweisen, die vom Normalzustand abweichen, zeigte auch folgender Versuch: feine Pulver mit einem Überzug von Salol (und anderen Substanzen) hoben erst dann die Unterkühlung einer Salolschmelze auf, wenn eine mehr als monomolekulare Bedeckung des Pulvers erreicht war (45). Die theoretisch möglichen verschiedenen Zustände könnten bei Flächenmessungen durch Adsorption zu Fehlschlüssen führen. Die Sonderstellung des Stickstoffs im B. E. T.-Verfahren deutet darauf hin, daß er sich normal verhält.

Die Adsorptions-Theorien berücksichtigen offenbar zu wenig den Zustand der Adsorptionsschicht. Noch bedenklicher erscheint, daß die Struktur der Oberfläche des Adsorbens, das Vorhandensein von verschiedenartigen Kristallflächen, Kanten, Löchern, Störstellen usw. überhaupt nicht berücksichtigt wird (bzw. nur summarisch und implicite in der Adsorptionswärme).

Die von verschiedenen Autoren beobachteten stufenförmigen Isothermen erklärte I. N. Stranski (76) als Folge des Auftretens verschiedener Kristallflächen. Eine große Zahl Untersuchungen befaßte sich mit der Frage der Heterogenität der Oberfläche und ihrem möglichen Einfluß auf die Adsorptions-Isotherme (16, 17, 18, 29b, c, 30f, 36, 38d, 44a, 79a, 84b). Oberhalb des B-Punktes verhält sich die Oberfläche anscheinend homogen (18, 29c).

Darauf deuten auch Messungen der Adsorptionsentropie (70b). Eine Heterogenität der Oberflächen müßte bei kleinsten Drucken deutlich werden. Messungen bei p/p_0 von 0,001 bis 0,14 (Stickstoff, Sauerstoff und Argon an Rutil) (36), bei kleinsten absoluten Drucken von 0,01 bis 70 μ (Heptan an Eisenoxyd) (15c) und bei 0,1—0,1 mm (Heptan an Graphit, Eisenoxyd und Silber) (83) zeigten eine Gültigkeit der B.E.T-Gleichung und seinen Anhalt für das Auftreten von Adsorptionsstufen.

Mancherlei Fehler können bei Adsorptions-Messungen auftreten (6). Die Einstelldauer betrug bei kleinsten Drucken mehrere Tage (15c). Eine hohe Kompression der pulverförmigen Substanzen führte ebenfalls zu einer Verzögerung der Einstellungsdauer (4b). H. M. Cassel (13) wies darauf hin, daß man mit Übersättigungserscheinungen rechnen müsse. Diese Fehlerursachen könnten auch zu einem falschen B-Punkt führen, ebenso die Möglichkeit, daß ein erheblicher Teil der Oberfläche eine größere Aktivität hat als der Rest der Oberfläche (29b).

Aber auch dann, wenn das Adsorbens eine ideale Kristallfläche bildet, sollte das adsorbierte Gas-Volumen nicht nur von der Größe der geometrischen Oberfläche abhängen, sondern auch vom Kristallgitter, den Abständen der Atome und Ionen und ihrer Feldverteilung. Solche Effekte wurden auch an Ionengittern beobachtet (30e, 53b, 57, 67a, b, c). Dieser Effekt scheint aber größenordnungsmäßig klein zu sein. Auch die elektrische Berechnung der Adsorption wurde versucht (19, 55).

Wenn trotz diesen theoretischen Bedenken die B.E.T.-Methode mit Erfolg angewandt wurde, so deutet das darauf, daß in erster Näherung viele Oberflächen physikalisch-chemisch gleichartig sind. Wohl die meisten hier untersuchten Stoffe (Metalle, Oxyde, Kohlenstoff) tragen auf ihrer Oberfläche eine Gashaut. Nur unter extremen Bedingungen (z. B. Wolfram im Hochvakuum bei 2400°) kann man eine reine Metalloberfläche annehmen. Auffallend ist die starke Adsorption des Stickstoffs bei kleinsten Drukken im Verhältnis zu Sauerstoff und Argon an Titandioxyd (36). Es erscheint auch möglich, daß bei der Entgasung eine Homogenisierung der Gashaut eintritt. Wenn auch dann noch Inhomogenitäten vorhanden sind, so fallen diese meist prozentual nicht ins Gewicht und werden bereits durch die ersten adsorbierten Stickstoffmoleküle unterhalb des B-Punktes ausgeglichen.

Wenn die Adsorptions-Methoden zur Bestimmung der Oberfläche kolloider Systeme theoretisch noch nicht befriedigen, so kann nur eine intensive Förderung der Grundlagenforschung weiter helfen. In der Praxis haben sich die Methoden, insbesondere nach B.E.T., bewährt und versprechen weitere Erfolge für Forschung und Anwendung.

Dispersoidenanalytische Verfahren

Tabelle nach P. H. Emmett, „Catalysis", 1954, Vol. I, S. 68.

Vergleich der Leistungsmöglichkeit verschiedener Methoden zur Bestimmung: A: der Gesamt (= innere)oberfläche, B: äußere Oberfläche, C: Teilchengröße (poröse Körnchen, Agglomerate), D: Teilchengrößenverteilung, E: Größe der Kristallite, aus denen die Teilchen bestehen, F: Größenverteilung der Kristallite, G: Größe der amorphen Bereiche in den Teilchen, H: Größenverteilung der amorphen Bereiche.

Tabelle 1

Methode	Gesamtoberfläche	Äußere Oberfläche	Teilchengröße	Größenverteilung der Teilchen	Größe der Krist.	Größenverteilung der Krist.	Größe der amorph. Bereiche	Größenverteilung der amorph. Ber.
	A	B	C	D	E	F	G	H
B.E.T.-Methode	+	—	—	—	(+)	—	+	—
Sedimentation	—	+	+	+	—	—	—	—
Permeabilität	—	+	+	—	—	—	—	—
Lichtmikroskop	—	+	+	+	—	—	—	—
Elektronenmikroskop	—	+	+	+		qualitati		
Röntgenstrahlen:								
Kleinwinkelstreuung	+	—	—	—	(+)	(+)	+	+
Linienbreite	—	—	—	—	+	—	—	—

(+) bedeutet: Bestimmung möglich, wenn die Kristallite genügend voneinander getrennt sind.

N. Berkowitz (83) untersuchte die kolloide Struktur der Kohle. Die innere Oberfläche bestimmte er durch Messung der Benetzungswärme nach der Faustformel : 1 cal = 10 m²/g. K. Hess (86) bestimmte die spezifische Oberfläche von Mehl nach B.E.T. zu 0,16 — 0,6 m²/g. D. W. Jopling (87) erhielt für die Oberfläche von Bariumsulfat übereinstimmende Werte nach folgenden Methoden: Adsorption von Farbstoffen, Permeabilität für Luft, Sedimentation. G. Karagounis (88) bestimmte die spezifische Oberfläche von Titandioxyd und Silberpulver durch ihre Keimwirkung auf unterkühlte Schmelzen von Salol, Azobenzol, Naphthalin u. a. bei monomolekularer Bedeckung. Die Schmelzpunktserniedrigung der monomolekularen Schicht betrug für p Chlorphenol 18°, für p Kresol 8,5° C. S. Kiesskalt (89) untersuchte die Feinmahlung von Quarz. Die Oberfläche nach B.E.T. war dreimal größer als nach der Siebanalyse berechnet. M. H. Polley, W. D. Schäffer und W. R. Smith (90) fanden bei der Graphitierung von Ruß die Ausbildung von stufenförmigen Adsorptionsisothermen.

Literatur

1) Alexander, G. B. u. R. K. Iler, J. physic. Chem. **57,** 932—34 (1953).

2) Anderson, R. B., J. Amer. Chem. Soc. **68,** 686—91 (1946).

3a) Anderson, R. B. u. P. H. Emmett, J. applied Physics **19,** 367—73 (1948).

3b) Anderson, R. B. u. P. H. Emmett, J. physic. Chem. **56,** 753—61 (1952).

3c) Andreasen, A. H. M. u. B. Nielsen, Ber. Dtsche. Keram. Ges. **29,** 377—79 (1952).

3d) von Antropoff, A., Kolloid-Z. **129,** 1—10 (1952).

4a) Aston, J. G. u. S. V. R. Mastrangelo, J. Chem. Phys. **19,** 1067—68 (1951).

4b) Aston, J. G. u. S. V. R. Mastrangelo, J. Amer. chem. Soc. **75,** 5430 (1953).

5) Barrer, H. M., N. Mackenzie u. D. Macleod, J. chem. Soc. **1952,** 1736—44.

6) Barrett, E. P. u. L. G. Joyner, Anal. Chem. **23,** 791—92 (1951).

6a) Barrett, E. P. u. L. G. Joyner, J. Amer. Chem. Soc. **73,** 373—80 (1951).

7a) Bartell, F. E. u. C. Dodd, J. Phys. u. Colloid Chem. **54,** 114—28 (1950).

7b) Dobay, D., Y Fu u. F. E. Bartell, J. Amer. Chem. Soc. **72,** 4388—93 (1950); **73,** 308—14 (1951).

7c) Fu, Y. u. F. E. Bartell, J. Phys. u. Colloid Chem. **55,** 662—75 (1951).

7d) Bartell, F. E. u. J. E. Bower, J. Colloid Sci. **7,** 80—93 (1952).

7e) Bartell, F. E. u. R. M. Suggitt, J. Phys. Chem. **58,** 36—40 (1954).

8) Berkowitz, N. u. H. G. Schein, Nature **169,** 373 (1952).

9) Blocker, H. G., S. L. Craig u. C. Orr, J. Physic. Chem. **57,** 517—20 (1953).

10) Bowers, R., Philos. Mag. (7), **44,** 467—96 (1953).

11a) Brunauer, S., The Adsorption of Gases and Vapors, Bd. I Physical Adsorption (Princeton 1945).

11b) Brunauer, S. u. P. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. **57,** 1754—55 (1935).

11c) Brunauer, S., P. H. Emmett u. E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60,** 309—19 (1938).

S. Brunauer siehe auch P. H. Emmett.

12a) Carman, P. C. u. F. A. Raal, Proc. Roy. Soc. A **209,** 59—81 (1951).

12b) Carman, P. C. u. F. A. Raal, Trans. Faraday Soc. **49,** 1465—71 (1953).

12c) Carman, P. C., J. Phys. Chem. **57,** 56—64 (1953).

13) Cassel, H. M., J. Phys. Chem. **48,** 195—202 (1944).

14) Cockbain, E. G., Trans. Instn. Rubber Ind. **28,** 297—302 (1952).

15a) Corrin, M. L., J. Physic. Chem. **55,** 612 (1951).

15b) Corrin, M. L., J. Amer. Chem. Soc. **73,** 4061—65 (1951).

15c) Corrin, M. L., J. Amer. Chem. Soc. **75,** 4623 (1953).

16) Crawford, V. A. u. F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. **46,** 504—14, 569—86 (1950).

17) Cremer, E., Z. Elektrochem. **56,** 439—46 (1952).

18) Crowell, A. D. u. D. M. Young, Trans. Faraday Soc. **49,** 1080—85 (1953).

19) Drain, L. E., Trans. Faraday Soc. **49,** 650 bis 54 (1953).

20) Duncan, J. F., Trans. Faraday Soc. **45,** 879 bis 91 (1949).

21) Dunn, R. C. u. H. H. Pomery, J. Phys. u. Colloid. Chem. **51,** 981—84 (1947).

21a) Eckhaus, S., J. Wolock u. B. L. Harris, Ind. Engng. Chem. **45,** 426—28 (1953).

22a) Emmett, P. H., Advances in Colloid Science Bd. I (New York 1942).

22b) Emmett, P. H., Catalysis, Vol. I (New York 1954).

22c) Emmett, P. H., J. Amer. Chem. Soc. **68,** 1784—89 (1946).

22d) Emmett, P. H. u. S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. **56,** 35—41 (1934).

22e) Emmett, P. H. u. S. Brunauer, J. Amer. Chem. Soc. **59,** 1553—64 1937); **59,** 2682—89 (1937).

22f) Emmett, P. H. u. M. Cines, J. Phys. Colloid Chem. **51,** 1248—62 (1947).

22g) Anderson, R. u. P. H. Emmett, J. Phys. Colloid Chem. **51,** 1308—29 (1947).

22h) Emmett, P. H. u. Th. de Witt, Ind. Engng. Chem. analyt. Ed. **14,** 28—33 (1941).

22i) Davis, R. T., T. de Witt, P. H. Emmett, J. Phys. Chem. **51,** 1232—48 (1947).

22k) Emmett, P. H. u. M. Cines, J. Phys. Chem. **51,** 1329—41 (1947).

22l) Holmes, J. u. P. H. Emmett, J. Phys. Colloid Chem. **51,** 1262—1307 (1947).

23a) Everett, D. H., Trans. Faraday Soc. **46,** 453, 942 (1950).

23b) Ewing, W. W. u. F. W. Liu, J. Colloid Sci. **8,** 204—13 (1953).

24a) Fergusson, R. R. u. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **46,** 400—07 (1950).

24b) Franck, E. U. u. H. Biedermann, Kolloid-Z. **129,** 137—40 (1952).

25) Fricke, R. u. K. Jockers, Z. Anorg. Chem. **265,** 41—48 (1951).

26) Garner, W. E. u. F. E. T. Kingman, Trans. Faraday Soc. **25,** 24—29 (1929).

27) Graham, D., J. Phys. Chem. **57,** 665—69 (1953).

27a) Granquist, W. T., F. A. Mitch, C. H. Edwards, Ind. Engng. Chem. **46,** 358—62 (1952).

28a) Gregg, S. J. u. F. A. P. Maggs, Trans. Faraday Soc. **44,** 123—36 (1948).

28b) Grotjahn, H. u. K. Hess, Kolloid-Z. **129,** 128—32 (1952).

29a) Halsey, G., J. Chem. Phys. **16,** 931—37, (1948).

29b) Halsey, G., Discussions Faraday Soc. 1950, Nr. 8, 54—56.

29c) Halsey, G., J. Amer. Chem. Soc. **73,** 2693—96, (1951).

30a) Harkins, W. D. u. D. Gans, J. Amer. Chem. Soc. **53,** 2804—06 (1931).

30b) Harkins, W. D. u. G. Jura, J. Chem. Physics **11,** 430 (1943).

30c) Harkins, W. D. u. G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **66,** 919—27 (1944).

30d) Harkins, W. D. u. G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **66,** 1356—62 (1944).

30e) Harkins, W. D. u. G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **66,** 1362—66 (1944).

30f) Harkins, W. D. u. G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **66,** 1366—73 (1944).

30g) Harkins, W. D. u. R. S. Stearns, J. Physic. Chem. **58,** 292—298 (1954).

31) Harris, B. L., Ind. Engng. Chem. **45,** 24—31, 1953, **46,** 64—72 (1954).

32) Herdan, G. T., Small Particle Statistics (1953).

33) Hesse, G., J. Daniel u. G. Wohlleben, Z. angew. Chem. **64,** 103—07 (1952).

34) Hill, T. L., J. Amer. Chem. Soc. **72,** 5347—48 (1950). **73,** 5102—07 (1951). J. Chem. Physics. **14,** 263—67, 441—53 (1946). J. Chem. Physics **15,** 767 bis 77 (1947).

35) Hirst, W. u. J. K. Lancaster, Research **3,** 336—37 (1950).

36) Honig, J. M. u. L. H. Reyerson, J. Phys. Chem. **56,** 140—44 (1952).

37) Hunt, C. M., R. L. Blaine u. J. W. Rowen, Text. Res. J. **1950,** 43—50.

38a) Hüttig, G. F., Monatsh. Chem. **78,** 177—84, (1948).

38b) Hüttig, G. F., H. Schreiner u. R. Klein, Kolloid Z. 119, 157—68 (1950).

38c) Hüttig, G. F. u. O. Theimer, Kolloid Z. **119,** 69—73 (1950). **121,** 50—54 (1951). Z. Elektrochem. **56,** 490—96 (1952).

39) Jenckel, E. u. B. Rumbach, Z. Elektrochem. **55,** 612—18 (1951).

40) Innes, W. B., Anal. Chem. **23,** 759—63 (1951).

41) Jones, D. C. u. E. W. Birks, J. Chem. Soc. **1951,** 1127—30.

42a) Joyner, L. G., Scientific Glass Blowing, (Pittsburgh 1949).
42b) Joyner, L. G., E. P. Barrett u. R. Skold, J. Amer. Chem. Soc. **73,** 3155—58 (1951).
43a) Juhola, A. J. u. E. O. Wiig, J. Amer. Chem. Soc. **71,** 2069—77 (1949).
43b) Juhola, A. J., A. J. Palumbo u. S. B. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **74,** 61—64 (1952).
44a) Jura, G. u. D. Criddle, J. Phys. Chem. **55,** 163—72 (1951).
44b) Jura, G. u. R. E. Powell, J. Chem. Physics, 19, 215—52 (1951).
45) Karagounis, G., Helv. chim. Acta **36,** 282—90 (1953).
46) Klevens, H. B., J. Colloid Sci. **2,** 365—74 (1947).
46a) Kraus, G., J. W. Ross u. L. Girifalco, J. Phys. Chem. **57,** 330—33 (1953).
47) Kubelka, P., Kolloid Z. **135,** 96—101 (1954).
48) Lancaster, J. K., Trans. Faraday Soc. **49,** 1090—96 (1953).
49) Landt, E. u. H. Guttmann, Naturwissensch. **39,** 279—80 (1952). Z. Zuckerind. **3,** 21—24, 108—09, 309—12 (1953). Kolloid Z. **135,** 91—96 (1954).
50) Linner, E. R. u. A. P. Williams, J. Phys. & Colloid Chem. **54,** 605—18 (1950).
51) Livingston, H. K., J. Colloid Sci. **4,** 447—57 (1949).
52) Löbenstein, W. V. u. V. R Deitz, J. Chem. Physics **15,** 687—88 1947).
53a) Loeser, E. H. u. W. D. Harkins, J. Amer. Chem. Soc. **72,** 3427—31 (1950).
53b) Loeser, E. H. u. W. D. Harkins, J. Physic. Chem. **57,** 251—54 (1953). **57,** 591—97 (1953).
54) Manegold, E. u. M. Härtel, Kolloid Z. **116,** 66—88 (1950).
54a) Maron, S. H., M. E. Elder u. J. N. Ulevitch, J. Colloid Sci. **9,** 89—112 (1954).
55) Mignolet, J. C. P., J. Chem. Phys. **21,** 1298, (1953).
56) Mc Millan, W. G. u. E. Teller, J. Chem. Phys. **19,** 25—32 (1951).
57) Milligan, W. O. u. C. R. Adams, J. Phys. Chem. **57,** 885—89 (1953).
59) Nelson, R. A. u. S. B. Hendricks, Soil Sci. **56,** 285—96 (1943).
60) Neugebauer, W. u. H. Schäfer, Z. anorg. Chem. **273,** 27—40 (1953).
61) Orr, C., P. T. Bankston, J. Am. Ceram. Soc. **35,** 58—60 (1952).
61a) Pickering, H. L. u. H. C. Eckstrom, J. Am. Chem. Soc. **74,** 4775—77 (1952).
62) Pierce, C. u. R. N. Smith, J. Phys. Coll. Chem. **54,** 784—94 (1950).
62a) Pierce, C. u. R. N. Smith, J. Phys. Chem. **57,** 64—68, 149—52 (1953).
63a) Prettre, M., B. Imelik, L. Blanchin u. M. Petitjean, Z. angew. Chem. **65,** 549—55 (1953).
63b) Rausch, W., Z. phys. Chem. **201,** 32—54 (1952).
64) Rhodin, T. N., J. phys. Chem. **57,** 143—48 (1953).
65) Rideal, G. K. u. B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A. **205,** 409—21 (1951).
66) Ries, H. E. jr., M. F. L. Johnson u. J. S. Melik, J. Phys. Colloid Chem. **53,** 638—61 (1949).
66a) Ries, H. E. jr., R. Van Nordstrand u. W. E. Kreger, J. Amer. Chem. Soc. **68,** 35—40, (1947).
66b) Rose, M. E., Measurement of Particle Sice in Very Fine Powders (London 1953).
67a) Ross, S., J. Am. Chem. Soc. **70,** 3830—37 (1948).
67b) Ross, S., J. Phys. Chem. **53,** 383—91 (1949).
67c) Ross, S. u. H. Clark, J. Am. Chem. Soc. **75,** 6081—82 (1953).
67d) Ballou, E. V. u. S. Ross, J. Phys. Chem. **57,** 653—57 (1953).
68) Russel, A. S. u. C. N. Cochran, Ind. Engng. Chem. 42, 1332—40 (1950).
69) Schäffer, W. D., M. H. Polley u. W. D. Smith, J. Phys. Coll. Chem. **54,** 227 (1950).
70) Schreiner, G. D. L. u. C. Kemball, Trans. Faraday Soc. **49,** 190—94, 292—99 (1953).
70a) Seehof, J. M., B. Krilin und S. W. Benson, J. Am. Chem. Soc. **75,** 2427—30 (1953).
71) Shereshefsky, J. S. u. Cl. P. Carter, J. Am. Chem. Soc. **72,** 3682—86 (1950). J. Phys. Chem. **57,** 660—65 (1953).
72) Smith, L. N., J. Am. Chem. Soc. **74,** 3477—79 (1952).
73) Smith, T. D., J. Chem. Soc. **1952,** 923—27.
74) Smith, W. R., F. S. Thornhill u. R. J. Bray, Ind. Engng. Chem. **33,** 1303—07 (1941).
75) Stamm, A. J. u. A. Millett, J. Phys. Chem. 45, 43 (1941).
76) Stranski, I. N., Z. anorg. Chem. **252,** 241—48 (1944).
77) Stüpel, H., Melliands Textilber. **32,** 941—42 (1951).
78) Taylor, H. S. u. S. C. Liang, J. Am. Chem. Soc. **69,** 1306—12 (1947).
78a Thomson, J. B., E. R. Washburn u. L. A. Guildner, J. Plys. Chem. **56,** 979—83 (1952).
79a) Tompkins, F. C., Trans. Faraday Soc. **46,** 569—86 (1950).
79b) Tompkins, F. C. u. D. Young, Trans. Faraday Soc. **47,** 77—88 (1951).
80) Van Nordstrand, R. A., W. E. Kreger u. H. E. Ries, J. Phys. Colloid Chem. **55,** 621—38 (1951).
80a) Watt, G. W. u. P. J. Mayfield, J. Amer. Chem. Soc. **75,** 1760—61 (1953).
81) Weber, O. H. u. E. Husemann, J. prakt. Chem. **158,** 33—66 (1941).
82) Willson, E. A., J. R. Miller u. E. H. Rowe, J. Phys. Colloid Chem. **53,** 357—74 (1948).
83) Young, D. M., R. A. Beene u. H. Bienes, Trans. Faraday Soc. **49,** 1086—89 (1953).
84a) Zettlemoyer, A. C. u. W. C. Walker, Ind. Engng. Chem. **39,** 69—74 (1947).
84b) Walker, W. C. u. A. C. Zettlemoyer, J. Phys. Chem. **57,** 182—86 (1953).
85) Berkowitz, N., Brennstoff-Chemie **32,** 225—32 (1951).
86) Hess, K., Kolloid-Z. **136,** 84—99 (1954).
87) Jopling, D. W., J. appl. Chem. **2,** 642—51 (1952).
88) Karagounis, G., Helv. chim. Acta **36,** 1681—87 (1953).
89) Kiesskalt, S., Chem.-Ing.-Techn. **26,** 14 bis 18 (1954).
90) Polley, M. H., W. D. Schäffer u. W. R. Smith, J. physic. Chem. **57,** 469—71 (1953).

Bücherbesprechungen

Die Bluteiweißkörper des Menschen. Untersuchungsmethoden und deren klinisch-praktische Bedeutung. Von Ferdinand Wuhrmann-Winterthur und Charlie Wunderly-Zürich. 387 Seiten mit mehr. Abb. (Basel 1952, Benno Schwabe & Co. Verlag). Preis: geb. Sfr. 42.—.

Das in zweiter, völlig umgearbeiteter Auflage vorliegende Buch, dessen Ersterscheinung bereits wegen der Vielseitigkeit des Gebotenen Aufsehen erregte, ist der beste Führer durch das weite Feld der klinisch bedeutsamen Serumweißabweichungen. Obgleich in wesentlichen für den Arzt und das klinische Laboratorium bestimmt, wird durch den methodischen Teil auch der Chemiker und nichtärztlicher Eiweißforscher sehr angeregt werden. Nach einem „Chemie der Plasmaproteine" betitelten Abschnitt werden qualitative und quantitative Eiweißmethoden kurz zusammengestellt. In dem wesentlichen 3. Teil über die Untersuchungsmethoden wenden sich die Verfasser den Grundlagen der Aussalzung, den Fraktionierungsverfahren, der Elektrophorese (auch der Papierelektrophorese), sodann der Papierchromatographie und der Ultrazentrifugierung zu. Die physikalisch-chemischen Einzelheiten der benutzten Methoden werden nur soweit gegeben, wie es zum Verständnis der Meßvorgänge nötig ist. Die Anwendungen der Spektralphotometrie, die Messung der Absorptionsvorgänge werden kurz besprochen. Unter den klinisch-chemischen Methoden erfahren die Trübungs- und Flockungsreaktionen, auch Nephelogramm und Weltmannsches Koagulationsband usw. zunächst auf 13 Seiten eine methodische Darstellung, der sich auf 29 Seiten ein sehr wichtiges Kapitel über die Beziehungen der einzelnen Methoden zueinander anschließt. Übersichtlich geordnet werden dem Arzt die verschiedenen Konstellationstypen akute Entzündung, subakut-chronische Entzündung, Hepatitis, Leberzirrhose, Okklusionsikterus, nephrotischer Symptomenkomplex, maligne Tumoren, Plasmacytom) vorgeführt. Nach solcher allgemeinen wird die spezielle Pathophysiologie (den einzelnen Krankheiten entsprechend) an Hand reicher eigener Erfahrung und vieler Literaturzitate geschildert. Bei der Klinik der Dys- und Paraproteinaemien, Makroglobulinaemien, Hyperproteinaemien, die höchst aktuell mit reichen Literaturhinweisen dargestellt sind, erweist sich die Kritik, die Meisterschaft und der große Überblick der Verfasser, die hervorragende Führer in einem Neuland geworden sind. Wendet sich das Buch im wesentlichen auch an den Kliniker, so ist doch ein Studium für den medizinischen Grundlagenforscher aus anderen naturwissenschaftlichen Fächern warm zu empfehlen.

H. E. Bock (Marburg/L.)

Emulsionen. Von E. Manegold-Höxter. 326 Seiten mit 124 Abb. (Heidelberg 1952, Straßenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft m. b. H.). Preis: DM 52,—.

Beim Lesen kann man sich des Eindruckes nicht erwehren, daß dieses Buch überhastet niedergeschrieben und gedruckt wurde. Dieser Eindruck beginnt bei den Druckfehlern; er wird verstärkt durch Ungenauigkeiten in den chemischen Bezeichnungen und auch durch sachliche Unrichtigkeiten. Die Lektüre wird weiter erschwert durch die Vorliebe des Verfassers für unübliche und manchmal wenig glückliche Bezeichnungen wie „lyobipolar", „Schlittensubstanz" usw. Auch die Gesamtgliederung des Werkes erscheint unausgeglichen. So folgt einer 5 Seiten langen Behandlung der Chemie der Emulgatoren unmittelbar ein Abschnitt mit der Überschrift „Gebräuchliche Emulgatoren". Der unbefangene Leser kann wirklich zu der Meinung kommen, daß vorher ungebräuchliche Emulgatoren geschildert wurden, selbst dann, wenn der Abschnitt gleichzeitig auf Pharmazie, Kosmetik und Nahrungsmittel beschränkt wird, d. h. auf ein Thema, das später noch einmal und dann ausführlich abgehandelt wird. Den Wasch- und Reinigungsmitteln sind ganze zwei Seiten gewidmet, auf denen eine einzige noch dazu ausgesprochen verfehlte amerikanische Literaturstelle referiert wird. Dagegen werden „Schwebungen", unter denen man nach dem Verfasser Verteilungen von unendlich großer Verteilungsbeständigkeit zu verstehen hat, auf 27 Seiten behandelt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in dem Buche mit großem Fleiß sehr viel Material zusammengetragen ist. Wer sich mit der Materie intensiver beschäftigen muß, wird trotz oder vielleicht gerade wegen der subjektiven Darstellung manche Anregung gewinnen. Wer eine Einführung in das schwierige Gebiet sucht, wird nach wie vor zu einer fremdsprachlichen Veröffentlichung greifen müssen, etwa zum Sutheim oder zum Berkman/Egloff, nachdem der in seiner Kürze und Klarheit geradezu klassische Clayton inzwischen leider veraltet ist.

W. Kling (Düsseldorf)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Chouteau, J.-Paris, **Über die Verwendung der Ultrarotspektrographie bei der Synthese von Peptiden.** (Bull. Soc. chim. de France **5—6,** 473, 1951). 2 S.)

Von Diketopiperazin, Glycylglycinester, Glycylglycinesterhydrochlorid, Acetylglycylglycylester, Acetylglycylglycyl-N-äthylamid und Bisacetylglycylglycinäthylen-1,2-diamid wurden die Ultrarotspektren untersucht. Den verschiedenen Banden werden einzelne Gruppen zugeordnet, den Banden bei 3,09 und 3,24 μ die Iminogruppe im Cyclopeptidring, denen bei 3,22; 6,40 und 6,48 μ die Ammoniumgruppe, der bei 5,90 μ die Carbonylgruppe im Amid und der bei 5,72 μ die Carbonylgruppe im Ester. Die Banden bei 2,95; 3,22; 6,00 und 6,40 μ werden beobachtet, wenn eine Peptidbindung vorliegt. Die Darstellung und Eigenschaften der verwendeten Verbindungen werden beschrieben. Der Glycylglycinester zersetzt sich beim Lagern, aus den entsprechenden Ultrarotspektren geht hervor, daß dabei teilweise Zyklisierung, teilweise lineare Polymerisation stattfindet.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

b) Anorganische Chemie

Tokar, K.-Graz, **Eigenschaftsbeziehungen bei porösen Stoffen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **31,** 148, 1954). (8 S.)

Am Beispiel einer Versuchsreihe mit Kupferpulver (geschüttet und geklopft) und seiner Sinterprodukte bei verschiedenen Temperaturen wird gezeigt, daß durch Einführung der Mischkörpertheorie auf die Leitfähigkeitseigenschaften des Porenraumes, wie spezif. Durchlässigkeit und Gasdiffusion, jede Struktur eines porösen Körpers durch einen Strukturfaktor charakterisiert werden kann, so daß die die Porenstruktur betreffenden Konstanten anderer Autoren (Kozenyfaktor, Labyrinthfaktor, Strukturfaktor) in Übereinstimmung gebracht werden können. Die Anwendung dieser Beziehung ermöglicht außerdem die Bestimmung eines Formfaktors eines Pulvers aus der Messung der spezifischen Durchlässigkeit. Die Anwendung des gleichen Pulvers mit Schütt- und mit Klopfdichte ergibt verschiedene Werte. Dichte (m_P) und spezifische Durchlässigkeit (m_T) des Pulvers ändern sich beim Erhitzen bis zu 500° nicht wesentlich, jedoch nimmt die Diffusion sehr stark ab. Nach dem Sintern bei 600° ändern sich jedoch m_P und m_T, während die übrigen Faktoren fast konstant bleiben. Die Ergebnisse am Kupferpulver gelten sinngemäß auch für Oxyde.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Johnson, R. A. u. J. D. O'Rourke-Urbana, Illinois, **Die Kinetik der Niederschlagsbildung: Bariumsulfat.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2124, 1954).

Bei der Deutung des Fällungsprozesses werden zwei ihn bestimmende Stufen unterschieden: die Induktions- (= Keimbildung) und die Wachstumsperiode. Die aus den eingehend beschriebenen qualitativen Annahmen über seine Kinetik abgeleiteten theoretischen Gleichungen finden in den experimentellen Ergebnissen eine starke Stütze. Der Ansatz für den ersten Abschnitt der Fällung stellt den gleichzeitigen Ablauf von Keimbildungs- und Wachstumsreaktionen in Rechnung und vermag so die Meßdaten bis annähernd der doppelten Länge der Induktionsperiode zu erfassen. Im weiteren Verlauf berücksichtigt die Reaktionsordnungsgleichung nur noch das Wachstum einer ziemlich festen Anzahl von Teilchen. Bei Vergleich der Gleichungen und der experimentell bestimmten Konstanten ergab sich, daß die Anzahl der Kristalle im untersuchten Aktivitätsbereich gleich bleibt.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

IV. Grenzflächenforschung

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Allan, A. J. G. u. J. H. Schulman, **Oberflächenfilme von Phenol-Verbindungen.** (J. Chem. Soc. **1954).** (4 S.)

Nach dem Verfahren der Flächendruck (π)-Molekülareal (A)-Kurven im Langmuirtrog wird die Struktur von Adsorptionsverbindungen wasserlöslicher Diphenole mit unlöslichen Alkylammoniumchloridfilmen untersucht und mit derjenigen wasserunlöslicher Di- und Polyphenol-Verbindungen verglichen. Die Wasserlöslichkeit der Phenole kann in gewissen Grenzen durch NH_4SO_4-Zusatz unterdrückt werden.

Der Trog hatte nach unveröffentlichter Methode von Alexander, Glazer u. Saggers halbautomatische Registriereinrichtung und automatische Filmtaucheinrichtung. Aus der Diphenolreihe p = $HO\text{-}C_6H_4 \cdot [CH_2n] \cdot C_6H_4 \cdot OH$ = p waren stabile und lösliche Filme nur von den Gliedern mit n= 4 und 5 auf 37,5%-iger NH_4SO_4-Lösung und mit n = 6 auch auf 20%-iger Lösung zu erhalten, wogegen die niedrigeren Glieder sich auch in gesättigter Lösung auflösten. Die π-A-Kurven entsprechen stärker expandierten Filmen, als es die Filme von -diresorcinyldekan nach Adam (Proc. Roy. Soc. A. **119** (1928) 639) waren. Die A-Werte beim Kollaps betragen mit 4, 5 und 6 CH_2-Gruppen: 50,48 und 53 Å²/Molekül, die Kollapsdrucke 15,2, 27,0 und 13,3 dyn/cm (alternierend wie die Schmelzpunkte = 155, 101, 142° C).

Die Filmflächen je Molekül beim Kollaps sollen etwa zweimal dem Flächenbedarf des Benzolringes gleichen, den Vf. ohne Zitat zu 24 Å² angegeben [wogegen Smith, Pierce, Cordes, J. Amer. chem. soc. **72,** 5595 (1950)] in vergleichender Übersicht adsorbierter Moleküle aus Adsorptionsisothermen auf Graphit, in Übereinstimmung mit Modellrechnungen 41 Å² angaben, der Ref.). Vf. schließen aus ihrer Annahme für Benzol, daß beim Kollaps beide Phenolringe jeweils noch flach auf der Flüssigkeitsoberfläche liegen, während die Methylgruppen bereits hochgedrückt sind (Haarnadelstruktur!).

Die Polykresole (3 bzw. 4 Gruppen $OH \cdot C_6H_3 \cdot CH_3$ durch CH_2 verbunden) bilden kondensierte, gelartige Filme. Bemerkenswert erscheinen die Kollaps-Molekülflächen von ca. 56 Å² bei dem trimeren, ca. 80 Å² bei dem trimeren, woraus Vf. schließen, daß beim Kollaps jeweils eine Phenolgruppe die Oberfläche verläßt, während zunächst alle 3 bzw. 4 Gruppen flach aufliegen (zahlenmäßige Übereinstimmung wiederum mit Annahme von ca. 24 Å² je Phenolring, der Ref.). Molekülflächen bei Filmdruck Null: ca. 82 und 110 Å². Die weitere Pressung halten Vf. in der Form, auf Grund von Modellbetrachtungen, für möglich, daß die Phenolringe kastenartig umgeknickt werden, bis nur jeweils ein Ring noch auf der Flüssigkeit aufliegt.

Vf. halten ihre Annahme, daß das Diphenolmolekül in einer Haarnadelform existieren kann, durch Knickstellen, die bei Diphenol $[CH_2]_6$-Oktadecylammoniumchlorid-Adsorptions-Doppelfilmen auftreten, für bestätigt. Bei der dichtesten Packung des Diphenol-„Subfilms" sollen je zwei Amin-Dipolgruppen mit den beiden Dipolgruppen eines Diphenolmoleküls verhaftet sein, während dessen nichtpolare Zwischenglieder in die Flüssigkeit gedrückt sind. Bei weiterer Vermehrung des Druckes wird zunächst der Subfilm auch mit polaren Teilen heruntergequetscht, bis der Aminfilm selbst zusammengeknickt wird.

v. Eichborn (Göttingen)

Defay, R. u. Roba-Thilly, J.-Brüssel, **Über die Existenz einer Stufe in der Kurve der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung einer Lösung.** (J. Coll. Sci. Suppl. **1,** 36, 1954).

Bei der Messung der Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung von sek. Oktylalkohol- und Sebacinsäurelösung werden bei letzterer Substanz besonders bei höheren Konzentrationen Strecken beobachtet, die kurz nach der Herstellung der Oberfläche beginnen und bis zu 6 sec andauern. Danach sinkt die Oberflächenspannung ab, die Kurven weisen daher Stufen auf. Dies wird damit erklärt, daß die Sebacinsäuremoleküle in der Oberfläche zunächst in ungeordneter Weise angereichert werden. Dieser Vorgang geht schnell, — weitere Anreicherung erfordert bessere Ordnung (um Platz zu schaffen), was langsamer gehen soll.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Davies, J. T. u. E. Rideal-London, **Das Eingen von Ionen in geladene Filme.** (J. Coll. Sci. ppl. **1,** 1, 1954).

Zur Beschreibung der Verhältnisse bei geladenen monomolekularen Filmen wird im allgemeinen die heorie von Gouy herangezogen, welche das Vorndensein einer glatten und für Gegenionen undurchdringlichen Fläche voraussetzt. Auf Grund von ntersuchungen der Oberflächenviskosität, Potenle, Flächendrucke, Reaktionskinetik, Desorptionsschwindigkeit, Dipolmomente und S-Potentiale an lmen von Octadecyltrimethylammoniumbromid nd von Cholesterinformiat wird geschlossen, daß egenionen unter Umständen in die Filme eindrin-n können. Stark hydratisierte Ionen wie die des luors sind hierzu weniger in der Lage als die hwächer hydratisierten des Chlors oder Broms. Bei her Ladungsdichte des Films und bei großen Ionen lt die Gouysche Theorie.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Davies, J. T.-London, **Gestalt einiger Makroolekule in Grenzflächen.** (J. Coll. Sci. Suppl. **1,** 1954).

Mit Hilfe einer für zweidimensionale Fälle von inger abgeleiteten Flory-Huggins-Gleichung t es möglich, die relative Beweglichkeit der Einelglieder eines Makromoleküls aus Filmdruck und lächenbedarf des Moleküls zu berechnen.

Werden die Messungen an Luft-Wasser- oder Öl-Wasser-Grenzflächen vorgenommen, so kann der Einfluß der lipophilen van der Waalsschen räfte, die im letzten Fall ausgeschaltet sind, unrsucht werden. Löslichkeit des Makromoleküls in iner der beiden Phasen ist hierbei nicht erforderch. Die Methode strebt an, die Beeinflussung der eweglichkeit durch die Polarität der Flüssigkeit u erfassen, Daten für Proteine, Polyaminosäure, ellulosetriacetat und Nylon werden mitgeteilt. iernach soll etwa die Unlöslichkeit der Polyaminoäuren auf van der Waals-Kräften beruhen.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Turkevich, J., G. Garton u. P. C. Stevenon-Princeton, **Die Farbe des kolloiden Goldes.** J. Coll. Sci., Suppl. **1,** 26, 1954).

Die Theorie von G. Mie über den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption (Farbe), optischen Konstanten und Größe kolloider Metallsole wird am Beispiel des kolloiden Goldes geprüft. Mit Hilfe des Elektronenmikroskops werden genaue Bestimmungen der Partikelgröße und -gestalt verschiedener Goldsole durchgeführt, dies erlaubt einen sehr guten Vergleich der mit diesen Werten nach Mie berechneten und den gefundenen Absorptionskurven. Die Übereinstimmung ist so gut, daß die Verfasser eine Bestimung der optischen Konstanten von Metallen auf diesem Wege vorschlagen. Der Einfluß der Partikelgestalt der Aggregation und der chemischen Zusammensetzung wird diskutiert.

J. Stauff (Frankfurt a. M.)

Alexander, G. B.-Wilmington, Del., **Die Polymerisation der Mono-Kieselsäure.** (J. Amer. Chem. Soc., **76,** 2094, 1954).

Bei Untersuchung der Polymerisation von Mono-Kieselsäure in 0,1-m Lösung bei 1,9° wurde im p_H-Intervall von 1—6 festgestellt, daß diese unter- und oberhalb von p_H 3,2 nach zwei verschiedenen Zeitgesetzen verläuft. Auch verschwand über diesem Grenzwert die Homogenität der Molekulargewichtsverteilung. Weitere Untersuchungen befaßten sich mit der Abhängigkeit der Reaktionsordnung von Temperatur, Konzentration und Katalysatoren.

E. Ühlein (Frankfurt/Main)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Treiber, E., Th. Kleinert u. W. Wincor-Graz, **Zersetzung sehr verdünnter Viskoselösungen durch Schwefelsäure.** (Melliand Textilber. **35,** 553, 1954). (2 S.)

Es handelt sich um den Anfang eines Berichtes über die Benutzung von Messungen der UV-Absorption zur Verfolgung der Vorgänge in verschieden stark angesäuerten technischen Viskose-Lösungen (Cellulosexanthogenat-Lösungen).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Orr, R. S., L. C. Weiss, G. C. Humphreys, T. Mares und J. N. Grant-New Orleans, **Der Abbau von Baumwoll-Fasern und -Garnen durch Hitze und Feuchtigkeit.** (Text. Res. J. **24,** 399, 1954). (7½ S).

Der Abbau wird an Hand von Messungen der Reißfestigkeit, der Bruchdehnung und des Polymerisationsgrades unter dem Einfluß verschiedener Feuchtigkeitsgehalte der Luft und von Temperaturen zwischen 110 und 162° C untersucht.

Die von A. Sippel (Kolloid Z. **112,** 80, 1949) für den photolytischen Abbau von Chemiefasern abgeleitete Beziehung zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad wird auch beim Abbau von Naturfasern durch Hitze sehr gut bestätigt.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Textile Research Institute-Princeton, N. J., **Elektrostatische Aufladung von Fasern.** (Text. Res. J. **24,** 426, 1954). (2 S.)

Vorläufige Mitteilung über Ergebnisse von Versuchen mit sehr kleiner Reibfläche bei Einzelfasern. Es wird im wesentlichen die elektrostatische Reihe von Lehmicke (Amer. Dyestuff Rep. **38,** 853, 1949) und andern wiedergefunden. Eine Änderung der Temperatur im Bereich 25—30° C hat nur geringen Einfluß. Die Einflüsse der mechanischen Bedingungen wurden bei 30° C und 33% rel. Luftfeuchtigkeit untersucht. Bei der Reibung von Metall an Isolatoren ist die Höhe der Aufladung unabhängig von dem Winkel zwischen Reibrichtung und Faserachse, sie wächst linear mit der angewendeten Kraft und Geschwindigkeit bis zu einer vom Material abhängigen oberen Grenze. Sie geht nicht gegen null, wenn Geschwindigkeit oder Kraft gegen null gehen. Im Fall der Reibung von Isolator gegen Isolator gelten dieselben Regeln, jedoch hat die Geschwindigkeit keinen Einfluß. Bei der Reibung von Metall an Metall spielen die mechanischen Bedingungen keine Rolle, dagegen Kapazität und Kontaktpotential. Die Höhe der Aufladung ist bei der Reibung von Isolator gegen Isolator weitgehend unabhängig von der Stellung in der elektrostatischen Reihe. Dagegen spielt diese eine Rolle bei Reibung von Metall an Isolator, außerdem ist die photoelektrische Anregungsenergie des Metalls von Einfluß.

Sippel (Freiburg/Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Kramer, B., **Die Bedeutung des Diffusionskoeffizienten in der Färberei der Polyamide.** (Melliand Textilber. **35,** 651, 1954). (5½ S.)

Das zugrundeliegende praktische Problem ist die Kombinierbarkeit von Farbstoffen, die nur dann möglich ist, wenn diese sich hinsichtlich Geschwindigkeit der Färbung und deren Abhängigkeit von Konzentration, Zeit und Temperatur gleichartig verhalten. Als die maßgebende physikalische Größe wird neben der Gleichheit der Sättigungswerte und der Affinität der Diffusionskoeffizient erkannt. Dieser ist auch maßgebend für die Waschechtheit. Diffusionskoeffizient und Waschbeständigkeit sind antibat, ebenso Ausgleichsvermögen und Waschechtheit. Die Untersuchungen erstrecken sich auf Dispersionsfarbstoffe und Säurefarbstoffe. Der Quotient Laufende Konzentration/Sättigungskonzentration wird als Funktion von Zeit und Eindringtiefe dargestellt, um den Einfluß des Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionkoeffizienten wird eine „Brutto"-Aktivierungsenergie ermittelt bzw. eine Maßzahl für die „Temperaturempfindlichkeit" der Farbstoffe gewonnen. Im Fall der Telonlichtfarbstoffe wird gefunden, daß es zur Erzielung heller Töne selbst bei unterschiedlichen Sättigungswerten immer zweckmäßig ist, Farbstoffe mit den höchsten Diffusionskoeffizienten auszuwählen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen und Tierstoffe und -Strukturen

Harris, J. I. und C. A. Knight-Berkeley, **Die Wirkung der Carboxypeptidase auf Tabakmosaikvirus.** (Nature **170,** 613, 1952). (1½ S.)

Zur Bestimmung der Carboxylendgruppe in Tabakmosaikvirus wurde die Carboxypeptidase verwandt. Das hochgereinigte Tabakmosaikvirus wurde in wäßriger Lösung bei p_H 7,0 und 25° C drei Stunden mit Carboxypeptidase behandelt. Die enzymatische Reaktion wurde beendet, indem das Virus in der Ultrazentrifuge abgeschleudert wurde. Durch Papierchromatographie des Zentrifugats wurde Threonin als einziges Reaktionsprodukt und damit als Carboxylendgruppe identifiziert. Der Threoningehalt des Abgusses wurde mikrobiologisch mit 7% des Threoningehaltes des Virus bestimmt.

Für die biologische Aktivität des Tabakmosaikvirus ist Threonin als Endgruppe nicht wichtig. Das mit Carboxypeptidase behandelte Virusderivat hat die Fähigkeit, in gesunden Tabakpflanzen die gleichen Krankheitssymptome wie das Virus selbst hervorzurufen, nicht eingebüßt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Klotz, I. M. und W.-C. LohMing-Evanston (Illinois), **Metalle als Bindungsvermittler zwischen kleinen Molekülen und Proteinen.** (J. Amer. chem. Soc. **76,** 805, 1954). (9½ S.)

Die Wirksamkeit vieler Enzyme hängt von der Gegenwart bestimmter Metall-Ionen ab, deren Aufgabe wahrscheinlich darin besteht, eine Brücke zwischen Enzym und Substrat zu bilden. Der Nachweis einer solchen Bindung ist jedoch schwierig, da diese Komplexe außerordentlich unstabil sind. Es werden deshalb mit einer Reihe von Proteinen mit verschiedenen Metallen und dem Farbstoff Pyridin-2-azo-p-dimethylanilin Komplexe hergestellt und ihre Eigenschaften untersucht. Der Farbstoff wird von Rinderserumalbumin nur schwach gebunden, während in Anwesenheit von Zinkionen die Bindung des Farbstoffes sprunghaft zunimmt, wie aus der Rotverschiebung des Absorptionsmaximums abgeleitet werden kann. Die Zunahme der Absorption beweist, daß die drei Partner gleichzeitig eine Bindung eingehen und nicht etwa die Eiweißsubstanz das Farbstoffmolekül vom Metall-Ion verdrängt. In diesem Falle würde die Absorption abnehmen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wohlfarth-Bottermann, K. E. und F. Krüger-Mosbach (Baden), **Über Affinitäten zwischen homologen sublichtmikroskopischen Strukturelementen von Fasereiweißen.** (Z. Naturforschg. **9b,** 30, 1954). (5½ S.)

Die von Beyersdorfer beschriebenen Anziehungskräfte zwischen homologen Elementen der Querstreifung von Kollagen und Trichocysten und die dadurch bedingte Aneinanderlagerung gleicher Struktureinheiten (Beyersdorfer Effekt) wurden an rekristallisierenden Kollagenfibrillen elektronenoptisch näher untersucht. Auch das rekristallisierte Kollagen läßt wie natives Material den Beyersdorfer-Effekt erkennen. Die Reichweite dieser Anziehungskräfte konnte bis zu Entfernungen von mindestens 500Å verfolgt werden. Eine Erklärung mit Hilfe intermolekularer Kräfte ist dadurch nicht mehr möglich. Der Beyersdorfer-Effekt tritt mit Sicherheit auch bei Myofibrillen und beim Fibrin in Erscheinung, es wird vermutet, daß er für die Chromosomenkonjugation, für die Virus- und Genvermehrung, für die Antikörperbildung und die Beziehung zwischen Enzymen und ihren Substraten von Bedeutung ist.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

b) Medizin, Chemie (einschließlich Hygiene)

Tanford, Ch. u. J. Epstein-State Univ. of Iowa, **Physikalische Chemie des Insulins. II. Wasserstoffionen-Titrationskurve von kristallisiertem Zink-Insulin.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2170, 1954).

Für eine wäßrige Lösung von Zinkinsulin der Ionenstärke 0,075 wurde bei 25° die vollständige Wasserstoffionen-Titrationskurve aufgenommen. Es zeigt sich, daß jedes Zinkion mit zwei Imidazolgruppen gekoppelt sein muß, was auch aus polarographischen Messungen hervorgeht. Im Gegensatz zur Titration des zinkfreien Proteins ist die hier erhaltene Kurve nicht reversibel. Jedoch ergaben sich „umgekehrte" Kurven in den Fällen, wo man zunächst stark ansäuerte und dies dann durch Laugenzugabe wieder weitgehend aufhob (bzw. umgekehrt). Diese Kurven unterscheiden sich von der „direkten" im Gebiete der unvollständigen Löslichkeit. Dies wird so gedeutet, daß die „direkte" Kurve das Gleichgewicht zwischen den Wasserstoffionen und Zink-Insulinkristallen wiedergibt, während andererseits die „Umkehrkurven" durch ein solches mit einem amorphen Zinkinsulinniederschlag bestimmt sind. Dieser Niederschlag bildet sich, wenn Zink-Insulin in Säuren oder Basen gefällt wird. Jedoch wird nach einiger Zeit auch in diesen Fällen Annäherung an die „direkte" Titrationskurve erreicht, was auf die allmähliche Bildung von Zink-Insulinkristallen zurückgeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, Ch. u. J. Epstein-State Univ. of Iowa, **Physikalische Chemie des Insulins. I. Wasser-**

toffionen-Titrationskurve von zinkfreiem Insulin. J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2163, 1954).

Die Wasserstoffionen-Titrationskurve von zinkfreiem Insulin ergibt pro monomeres Molekül die gleiche Art und Anzahl der reaktionsfähigen Gruppen, wie sie aus den bisher besten Analysen über eine Zusammensetzung aus Aminosäuren folgert. Ferner zeigen die gewonnenen Meßwerte, daß im Lösungsmittel sämtliche sauren und basischen Gruppen nicht an intramolekularen Bindungen beteiligt sind. Empirische Werte für die elektrostatische Wechselwirkungsenergie werden zu einer rohen Abschätzung des Assoziationsgrades des Insulins bei verschiedenen p_H-Werten herangezogen. Diese Ergebnisse entsprechen ziemlich den Molekulargewichtsbestimmungen von Doty u. a. und vertragen sich kaum mit Angaben über ein Molekulargewicht von 6,000 in wäßrigen Lösungen unterhalb eines p_H-Wertes von 10.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Vergnolle, J.-Paris, **Beitrag zur Untersuchung der Leitfähigkeitsmessung bei der Elektrophorese von Proteinen. Potentiometrische und konduktometrische Elektrophoresenmessungen.** (J. Chim. Phys. **48,** 296, 1951). (18 S., 1 Tafel)

Das Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der Leitfähigkeit und damit des Potentialgradienten an jeder Stelle der Elektrophoresezelle, um die absolute Beweglichkeit der verschiedenen, getrennten Proteine zu erhalten. Es wurden außerdem Leitfähigkeitsdiagramme aufgestellt, welche gestatten sollten, nach Art der optischen Diagramme die einzelnen Komponenten und ihre relativen Konzentrationen zu bestimmen. Die Messungen zur Bestimmung der absoluten Ionenbeweglichkeiten sind ungenau, da nicht berücksichtigt wird, daß innerhalb einer Flüssigkeitssäule keine einheitlichen Leitfähigkeitsverhältnisse vorliegen. Es wird deshalb eine Meßmethode mit einem besonders konstruierten Verstärker und unter Verwendung von Wechselstrom benutzt. Mit diesem Verfahren kann die Leitfähigkeit und die Ionenbeweglichkeit in jeder Schicht der Flüssigkeitssäule gemessen werden. Als Untersuchungsmaterial dient menschliches Serum, welches durch Elektrophorese in seine Komponenten aufgespalten wird. Die gefundene Potentialdifferenz als Ordinate gegen ihren Ort in der Flüssigkeitssäule als Abszisse aufgetragen ergibt Kurven, deren Neigung eine lineare Funktion der Leitfähigkeit jedes Punktes in der Säule darstellt. Obwohl mit diesem potentiometrischen Verfahren eine höhere Genauigkeit erreicht wird, ist es für die getrennte Bestimmung der Proteine im Serum nicht geeignet.

Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Lagercrantz werden durch Gegeneinanderschalten der Zellen die Änderungen der Leitfähigkeit infolge von Temperaturschwankungen annähernd ausgeschaltet. Die Trennwirkung wird gesteigert, indem um die Elektroden ein Ring befestigt und dadurch das elektrische Feld im Raum zwischen den Elektroden verstärkt wird. Diese Anordnung ermöglicht es, die konduktometrischen Diagramme mit den optischen Diagrammen zu vergleichen. Da aber die Markierung der Menisken unsicher ist, wird ein Meßverfahren mit einer dritten Elektrode verwandt, welches die Leitfähigkeit direkt liefert. Die gefundenen Leitfähigkeitsdiagramme sind für die Ermittlung der Ionenbeweglichkeiten geeignet, nicht jedoch für die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten des Gemisches.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

XIX. Sonstiges

Gent, A. N.-British Rubber Prod. Res. Ass., **Kristallisation und Spannungsrelaxation in gedehnten Naturkautschukvulkanisaten.** (Trans. Far. Soc. **50,** 521, 1954). (13 S., 7 Diagramme)

Bei 26° C werden von bei Zimmertemperatur bis zu 500% gedehnten vulkanisierten Naturkautschukproben die Volumenänderung — und damit der Kristallisationsgrad — und die dadurch bewirkte Spannungsrelaxation bestimmt. Das Kristallwachstum beschreibt die Formel

$$C/C_e = 1 - \exp(-\alpha t^{\beta})$$

In ihr bedeutet Ce den Kristallisationsgrad im Gleichgewicht, α und β sind Konstanten. Bei sphärischem Kristallwachstum ist $\beta = 3$, bei linearem $\beta = 1$. Die Kurvendiskussion zeigt, daß zu Beginn ein sphärisches, zum Schluß ein Längenwachstum vorherrscht. Die Spannungsrelaxation ist dem Kristallisationsgrad proportional, durch eine Koordinatentransformation kann man beide Kurven zur Deckung bringen. Eine von Flory entwickelte Gleichung beschreibt in erster Näherung für hohe Kristallisationsgrade diese Abhängigkeit. Bei gleicher Dehnung kristallisiert eine stark vulkanisierte Probe stärker als eine schwachvulkanisierte, doch dauert es länger. Um die durch die Vulkanisation erzeugten Vernetzungen kann keine Kristallisation im Umkreis von 2,5 Isoprengliedern stattfinden. Dem entspricht ein Volumen von $V_1 = 4{,}2 \cdot 10^{-21}$ ccm. Der größere Radius, in dem keine Kristallkeimbildung möglich ist, beträgt 10 Isoprenglieder und das entsprechende Volumen $V_2 = 2{,}4 \cdot 10^{-19}$ ccm. Schwefelvulkanisate kristallisieren langsamer als peroxydische, gleichfalls vorher abgebaute. Dieses ist auf die Gitterbildung störendes Vorhandensein nicht vernetzenden Schwefels und voluminöser Endgruppen zurückzuführen. Eine zweistündige Erhitzung der gedehnten Probe auf 90° C verringert ebenfalls die Kristallisationsgeschwindigkeit, da durch die Erwärmung ein Teil der bereits bei Raumtemperatur vorhandenen Kristallkeime zerstört wird.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Carroll, B., J. W. van Dyk- . . . . . **Verfolgung der Stärkehydrolyse durch Kongorot.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2506, 1954). (6 S.)

Kongorot bildet mit Stärke andersfarbige Komplexe, deren Unterschied in den Adsorptionskurven mit zunehmendem p_H geringer wird, bis er bei einem $p_H = 7$ konstant ist. Einer Wellenlänge von $\lambda = 400$ mμ entspricht dann eine 21% Extinktionsverringerung. Die Lösungen befolgen das Lambert-Beersche Gesetz innerhalb der Fehlergrenze von 5%, und die gebundene Farbstoffmenge ist dem Stärkegehalt der verdünnten Lösung proportional. Die Freie Bindungsenergie des Farbstoffes an die vier untersuchten Substanzen berechnet sich zu: corn amylose = 4,98 kcal, corn amylopektin = 4,54, waxy maize = 4,43 und lintner = 4,28.

Während der Hydrolyse mit Pankreas-Amylase nimmt die substanzspezifische Adsorptionsfähigkeit der Stärke ab. Ferner ist sie umgekehrt proportional der Enzymkonzentration. Aus der Abhängigkeit der Verzögerung der Hydrolyse mit der Farbstoffkonzentration ergibt sich, daß ein Farbstoffmole-

kül, das 6 Glukosereste inaktiviert, auf 200 Glukosereste adsorbiert wird. Ein Vergleich der Farbänderung des Jodkomplexes mit dem des Kongorotes bei der Hydrolyse ergibt, daß Kongorot noch von viel kürzeren Molekülketten gebunden wird als Jod. Sie beträgt für Jod 30 und für Kongo etwas weniger als 10 Glukosereste als untere Grenze. Dies macht die Methode wertvoll für Untersuchungen, welche durch die Jodmethode nicht mehr erfaßbar sind.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Carbon Blacks, Their Manufacture and Application. (Rubber Age, **75,** 227, 1954). (8 S.)

Zu der am 19. Januar 1954 in Akron, Ohio abgehaltenen Tagung werden die Diskussionsbeiträge zu den Themen: SAF Black, HMF Black, Thermal Black, FEF Black, SRF Black, Channel Black und dem Vortrage über die Herstellung von channel, gas furnace und oil furnace carbon black abgedruckt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Krause, A. H.-Louisville, Kentucky, **Mercaptane (oder Thiole) in Polymerisaten. Fortschrittsbericht, Übersicht.** (Rubber Age **75,** 217, 1954). (6 S., 60 Lit. Angaben).

Nach einer kurzen Besprechung der Chemie des Mercaptans wird auf ihre polymerisationsbeschleunigende Wirkung im System Butadien-Styrol und ihre Notwendigkeit im Cumen-Wasserstoffperoxyd-Redox-System hingewiesen. Anschließend wird die Anwendung bei der Herstellung ketteneinheitlicher Polymerisate besprochen und der Reaktionsmechanismus, sowie die spezifische Wirksamkeit der verschiedenen Mercaptane ausführlich behandelt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Baur, F. J.-Cincinnati, **Glycerinacetat-Fette II. Darstellung und Eigenschaften von Diacetin-Fetten einiger gewöhnlicher Pflanzenöle.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 196, 1954).

Gemischte Diacetyltriglyceride (Diacetine) bilden wächserndurchscheinende, nichtfettige und sehr biegsame Körper. Sie wurden aus Pflanzenölen (Baumwollöl, Sojaöl, Rapsöl und Kokosnußöl) durch Veresterung mit Triacetin gewonnen. Nach Entfernung des Überschusses von Triacetin wurden die Diacetine destilliert. Sowohl hydrierte als auch unhydrierte Produkte wurden durch ihren Schmelzpunkt als auch durch die Röntgenstrahlbeugung charakterisiert. Es handelt sich um sehr stabile, nicht mehr oxydierbare Körper, die aus einer Mischung von $^1/_3$ symmetrischen und $^2/_3$ unsymmetrischen Diacetyltriglyceriden bestehen. Werden sie aus C_{16}—C_{18} Ölen oder Fetten hergestellt, so haben sie einen sehr scharfen Schmelzpunkt, der nur wenig unter der Körpertemperatur liegt. Die Diacetin-Fette eignen sich zur Verwendung als Überzugsmassen, Eisfette, Füllfette, Dessert-Fette, Salatöle, Backfette und Margarine. Auch für medizinische Zwecke und plastische Massen können sie verwendet werden.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Berichtigungen

zur Arbeit

Untersuchungen über die Adsorption von Gasen von kleinsten bis zu höchsten Drucken

Von A. v. Antropoff (Bonn)

Durch die zeitliche Unmöglichkeit, dem Verfasser Revisionsabzüge vorzulegen, sind leider in den Teilen VI und VII einige Fehler stehen geblieben. Die Bezieher der Kolloid-Zeitschrift werden gebeten, die Korrekturen in den Arbeiten nachzutragen oder die Korrekturen den Arbeiten beizulegen.

Teil VI, Kolloid-Z. **137,** 105 (1954)

Seite	Spalte	Zeile	Verbesserungen
105	rechts	3 von unten	(2) zu streichen
106	rechts	16 von oben	statt „von *pv*-Wert", „Wert von *pv*"
108	rechts	9 von unten	(7) zu streichen
108	rechts	3 von unten	„Density", statt „Demity"

Teil VII, Kolloid-Z. **137,** 108 (1954)

109	links	6 von unten	(13) statt (10)
111	links	19 u. 22 v. oben	[8] zu streichen
111	links	22 von oben	A_d/d statt A_d/q
111	links	1 über d. Tab.	7,40 statt 7,04
113	links	34 von oben	Gleichung [10]
113	rechts	15 des 2. Abs.	Abb. 3 statt Abb. 5
114	rechts	6 von unten	A_d/d, statt A_d/P
116	links	3 unter d.Tab.	Abb. 5, statt Abb. 6
116	links	unten	Abb. 6 streichen
117	rechts	1 letzter Abs.	5 (S. 113), statt 6 (S. 116)
117	rechts	13 von unten	zwischen „und — im" einzufügen „beim Argon"
117	rechts	12 von unten	hinter 6,20 einzufügen „und beim Stickstoff im Punkt VD = 5,1"
117	rechts	4 von unten	„5" statt „6".

Zur Arbeit

„Dynaktive" Flüssigkeitspaare

Von H. Jebsen-Marwedel (Aachen)

Kolloid-Z. **137,** 118 (1954).

Infolge drängender Zeit konnten dem Autor die Abbildungsvorlagen nicht gleichzeitig mit der Korrektur zugestellt werden. Dadurch steht der obere Teil der Abb. 1 falsch. Er muß um 180° gedreht werden, um mit der unteren Hälfte des Bildes vergleichbar zu sein.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Str. 7 — Geschäftsstelle: Dr. H. J. O. Breitner, Leverkusen, Carl-Rumpff-Str. 1

Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e.V., Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

Neue Folge Nr. 16 *September 1954*

An unsere Mitglieder

Unser bisheriger Geschäftsführer, Herr Dr. F. Peters, Hagen, mußte aus gesundheitlichen und beruflichen Gründen der Überlastung seine Tätigkeit niederlegen. Der Vorstand dankt Herrn Dr. Peters für seine Mitarbeit.

Die Geschäftsführung hat mit Wirkung vom 15. Juli dieses Jahres Herr Dr. Hans J. O. Breitner, Leverkusen, Carl-Rumpff-Straße 1, übernommen. Anfragen, Mitteilungen und dgl. werden in Zukunft an die genannte Anschrift erbeten. Das Postscheckkonto der Gesellschaft bleibt unverändert: Dortmund 82473.

Kolloid-Gesellschaft e. V.
gez. H. Erbring

Prof. Dr. The Svedberg

vollendete am 30. August 1954 sein 70. Lebensjahr. Die Kolloid-Gesellschaft entbietet auch an dieser Stelle ihrem Ehrenmitglied ihre ehrerbietigsten Grüße und aufrichtigsten Glückwünsche.

Ehrungen

Prof. Dr. F. Arndt-Istanbul wurde von der Univ. Tübingen der Dr. rer. nat. h. c. verliehen.

Dipl.-Ing. H. Burgtorf wurde zum Ehrenbürger der T. H. Hannover ernannt.

Prof. Dr. A. Butenandt-Tübingen wurde von der Akademie der Wissenschaften zu New York zum Ehrenbürger ernannt.

Dr. G. Egloff-Destlains/Ill., USA, und Dr. E. Koehrle-Duisburg-Meiderich erhielten die Carl-Engler-Medaille 1954.

Prof. Dr. K. Fajans-Ann Arbor/Mich. USA — früher München, wurde zum Ehrenmitglied der Physikal.-Medizin. Societät der Univ. Erlangen gewählt.

Prof. Dr. K. Freudenberg-Heidelberg wurde von der T. H. Graz zum Ehrendoktor der techn. Wissenschaften sowie von der Dtsch. Ges. für Holzforschung zum Ehrenmitglied ernannt.

Prof. Dr. W. Kubiena wurde für seine Verdienste auf dem Gebiete der Bodenforschung der Justus-von-Liebig-Preis der Univ. Kiel verliehen.

Dr. H. Maurach-Frankfurt/M., langjähr. geschäftsführendes Vorstandsmitglied d. Dtsch. Glastechn. Ges., wurde mit dem Großen Verdienstkreuz des Bundesverdienstordens ausgezeichnet.

Dir. W. A. Menne-Frankfurt/M.-Höchst, Präs. des Verb. der Chemischen Industrie, wurde anläßlich seines 50. Geburtstages der Dr. rer. pol. h. c. der Univ. Münster und das Große Verdienstkreuz mit Stern der Bundesrepublik verliehen.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Prof. Dr. E. A. Mitscherlich — früher Königsberg und Berlin-Paulinenaue, wurde der Liebig-Preis der Justus-Liebig-Hochschule Gießen verliehen.

Doz. Dr. G. Porod-Graz hat den Wegscheider-Preis 1954 der Österreichischen Akad. der Wiss. für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Röntgen-Kleinwinkelstreuung erhalten.

Prof. Dr. B. Rajewsky-Frankfurt/M. wurde der Dr. med. h. c. der Univ. Innsbruck verliehen.

Prof. Dr. Max Samec-Ljublana, Jugoslawien, wurde in Anerkennung seiner großen Verdienste auf dem Gebiete der Stärkeforschung die von der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. gestiftete Saare-Medaille verliehen.

Dir. Dr. E. Schott-Heidelberg erhielt anläßlich seines 75. Geburtstages das Große Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik.

Prof. Dr. A. Simon-Dresden, Ord. Mitgl. der Sächs. Akad. d. Wiss., Leipzig, wurde als Mitglied der Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher, Halle/S., gewählt.

Prof. Dr. E. Simon-Oxford — früher Breslau wurde von der Königin von England in den Adelsstand (knight bachelor) erhoben.

Prof. Dr. F. Stellwaag-Geisenheim/Rh. wurde in Anerkennung seiner Verdienste um die Erforschung und Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten und Schädlingen im Wein- und Obstbau mit dem Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik ausgezeichnet.

Prof. Dr. H. Verleger-Pretoria — früher Tübingen und Berlin, wurde der Havenga-Preis 1954 der Südafrikanischen Akad. f. Kunst u. Wiss. verliehen.

Dr.-Ing. H. Vits-Wuppertal-Elberfeld erhielt die Bronze-Plakette „Dem Förderer deutscher Wissenschaft".

Prof. Dr. P. Walden-Gammertingen/Württ. wurde anläßlich seines 91. Geburtstages die Gmelin-Beilstein-Denkmünze der GDCh verliehen.

Dr. Karl Wolf-Heidelberg, Leiter der Meß- und Prüfabt. der BASF., Vorsitzender des Verbandes Deutscher Physik. Gesellschaften, wurde zum Mitglied der New Yorker Akademie der Wissenschaften gewählt.

Ernennungen

Der Kultusminister des Landes Nordrhein-Westfalen hat den apl. Professor für Kolloidchemie an der T. H. München, Dr. Hans Erbring, den Vorsitzenden unserer Gesellschaft, zum Honorarprofessor in der philosophischen Fakultät der Universität Köln ernannt;

Prof. Dr.-Ing. H. Frieser-Leverkusen zum Honorarprof. f. wiss. Photographie an der Univ. Köln;

Dir. Dr. Wilhelm Klein-Marl, Krs. Recklinghausen für 1955/56 zum Vorsitzenden des Aachener Inst. f. Kunststoffverarbeitung;

Dr. Th. Ploetz-Walldürn, Priv.-Doz. f. chem. Techn. der Polysaccharide, für die Dauer seiner Zugehörigkeit zum Lehrkörper der Univ. Heidelberg zum apl. Professor;

Dr. K. Torkar zum Priv.-Doz. für anorg. u. physik. Chemie an der T. H. Graz;

Dr. H. Witte, a. o. Prof. für chem. u. physik. Röntgenkunde an der T. H. Darmstadt, zum o. Prof. für physik. Chemie ebenda.

Berufungen

Dr. C. Cruse, apl. Prof. am Inst. f. physik. Chem. der T. H. Aachen, erhielt einen Ruf auf das Extraordinariat für physik. Chemie an der Bergakademie Clausthal.

Dr. Richard Müller, Leiter des VEB Silikonchemie, Dresden-Radebeul, wurde eine Professur für das Sondergebiet der siliziumorgan. Chemie an der T. H. Dresden verliehen.

Dr. E. Treiber, Priv. Doz. f. physik. Chemie an der Univ. Graz, hat einen Ruf an das Cellulosein-dustriens Centrallaboratorium in Stockholm angenommen.

Prof. Dr. R. Vieweg-Braunschweig, wurde in den Verwaltungsrat des Stifterverbandes für die Deutsche Wissenschaft berufen.

Doz. Dr. Dr. G. Weitzel-Göttingen erhielt einen Ruf auf den Lehrstuhl für physiol. Chemie an der Justus-Liebig-Hochschule Gießen.

Dr. E. Wicke, apl. Prof. für physik. Chemie an der Univ. Göttingen, erhielt Rufe auf den freien ordentl. Lehrstuhl für chemische Technologie an der T. H. München, auf das Extrordinariat für physik. Chem. an der Bergakademie Clausthal und auf das Ordinariat für physik. Chemie der Univ. Hamburg.

Jubiläen

Dr.-Ing. J. Barwasser, Dir. u. Geschäftsführer der Lurgi GmbH., Frankfurt a. M., beging am 1. 7. 54 sein 25jähr. Dienstjubiläum.

Dr. B. Jacobi (Chem. Werke Hüls GmbH., Marl, Krs. Recklinghausen), der sich bes. Verdienste um den Aufbau und die Leitung der Polyvinylchlorid-anlage der Fa. erworben hat, beging am 1. 7. 1954 sein 25jähr. Berufsjubiläum.

Dr. E. Klever-Berlin, Chefredakteur des Chemischen Zentralblattes, feierte am 14. 8. 1954 sein 25jähriges Dienstjubiläum.

Einladungen

Prof. Dr. O. Kratky-Graz zu einem Vortrag über neuere Untersuchungen über Seide vor der Faraday Society am 15. 7. 1954 in Maidenhead/England.

Geburtstage

Prof. Dr. W. Gerlach, Dir. des Physik. Inst. der Univ. München, feierte am 1. 8. seinen 65. Geburtstag.

Dr. Dr.-Ing. E. h. F. ter Meer feierte am 4. 7. seinen 70. Geburtstag.

Prof. Dr. W. Mohr. Dir. des Physik. Inst. der Bundesversuchs- und Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Kiel, feierte am 12. 6. seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. F. F. Nord-New York/USA feierte am 9. 8. seinen 65. Geburtstag.

Prof. Dr. R. Pohl-Göttingen feierte am 10. 8. seinen 70. Geburtstag.

Verstorben

Dr.-Ing. Dr. h. c. J. E. Brandenberger-Pfäffikon bei Zürich, Erfinder des Cellophans, im Alter von 81 Jahren.

Prof. Dr. K. T. Compton-Cambridge/USA im Alter von 66 Jahren.

Kommerzienrat J. Eckart-Fürth im Alter von 75 Jahren.

Prof. Dr. R. Gans-La Plata/Argentinien, früher Tübingen, Straßburg, Königsberg und München, Berater der argent. Atomenergiekommission, im Alter von 74 Jahren.

Dr. F. A. Gilbert-Hamburg im Alter von 77 Jahren.

Prof. Dr. R. Haller-Basel-Riehen, früher Dresden und Grossenhain, im Alter von 80 Jahren.

Prof. Dr. Gustav Jantsch-Graz am 1. Mai 1954.

Dr. L. Keiner-Krefeld im Alter von 58 Jahren.

Dr. Paul Kubelka-Rio de Janeiro/Brasilien am 23. 6. 1954.

Prof. Dr. F. O. Laquer-Philadelphia/USA, früher Frankfurt/M. und Elberfeld, im Alter von 65 Jahren.

Prof. Dr. R. Lorenz-Berlin im Alter von 57 Jahren.

Dr. h. c. A. Lumière-Lyon im Alter von 92 Jahren.

Prof. Dr. A. H. Spoehr-Stanford/Calif./USA im Alter von 69 Jahren.

Termine

4.—6. 10. 1954 Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure. Ort: Aachen. Auskunft: Geschäftsstelle der VDI-Fachgruppe Verfahrenstechnik, Frankfurt/M., Rheingauallee 25

5.—17. 10. 1954 Internat. Kunststoff-Ausstellung (7.—9. Tagung). Ort: Oslo. Auskunft: Forening for Norsk Plastindustri und Studieselskapet for Norsk Industri, Munkedamsveien 53 B, Oslo

6.—9. 10. 1954 Jahreshauptversammlung der Deutschen Ges. f. Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e. V. Ort: Essen. Auskunft: Deutsche Ges. f. Mineralölwiss. u. Kohlechemie e. V., Hamburg 13, Mittelweg 180

6.—9. 10. 1954 Kältetagung 1954. Ort: Düsseldorf. Auskunft: Deutscher Kältetechn. Verein, T. H. Karlsruhe

11.—15. 10. 1954 6. Deutsche Kunststoff-Tagung. Ort: Stuttgart. Auskunft: Arbeitsgem. Deutscher Kunststoffindustrie, Frankfurt/M. 1, Am Hauptbahnhof 12

11.—16. 10. 1954 Pflanzenschutz-Tagung. Ort: Bad Neuenahr. Auskunft: Biol. Bundesanst. f. Land- u. Forstwirtschaft, Braunschweig, Messeweg 11-12

15. 10. 1954 Tagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung e. V. Ort: Stuttgart, Staatsbauschule

22. 10. 1954 Staubtagung. Ort: Essen, Haus der Technik

21.—23. 10. 1954 Deutsche Kautschuk-Gesellschaft. Ort: München

21.—23. 10. 1954 Chemische Gesellschaft in der DDR. Ort: Leipzig. Auskunft: Chem. Ges. in der DDR, Berlin NW 7, Unter den Linden 68—70

27.—29. 10. 1954 Third National Clay Minerals Conference. Ort: Rice Institute, Houston/Texas/USA Auskunft: A. F. Frederickson-Washington University, St. Louis 5/Missouri/USA

2.—12. 12. 1954 III^{e} Salon de la Chimie. Ort: Paris Auskunft: III^{e} Salon de la Chimie et des Matières Plastiques, Commissariat Général, 28, Rue Saint Dominique, Paris (7^{e})

14.—21. 5. 1955 Kongress der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Ort: Frankfurt/M. Auskunft: Dechema, Frankfurt/M. W 13

20.—28. 7. 1955 18. Konferenz der Intern. Union für reine u. angew. Chemie

21.—27. 7. 1955 14. Intern. Kongress für reine und angew. organ. Chemie. Ort: Zürich. Auskunft: Generalsekretär des 14. Intern. Kongresses für reine u. angew. Chemie, Zürich 1, Schweiz

Verschiedenes

In Lübeck-Schlutup (Industriegelände 307) wurde die „Gesellschaft zur Förderung des physikalisch-technischen Nachwuchses e. V." gegründet.

Prof. Dr. G.-M. Schwab-München, zum 1. Vorsitzenden der Bunsengesellschaft;

Neue Anschriften:

Prof. Dr. Rolf Hosemann-Berlin-Grunewald, Gustav-Freytag-Str. 6

Prof. Dr. Gg. R. Schultze-Hannover, Gerlachstr. 24

Berichtigung:

in der Rubrik „Neue Mitglieder" in Nr. 15 dieser Mitteilungen muß es richtig heißen: Dr.-Ing. Heinrich Kahle i. Fa. Lindes Eismaschinen, Pullach-München, Ulmenstr. 7

Wir machen unsere Mitglieder gern darauf aufmerksam, daß die Vorträge und Diskussionen der 16. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft in Hamburg vom 19.–20. 9. 1953 als Sonderausgabe der Kolloid-Zeitschrift unter dem Titel „Kräfte und Strukturen bei Kolloiden" auch außerhalb des laufenden Abonnements der Zeitschrift für Nichtbezieher zum Preise von kart. DM 26.— durch jede Buchhandlung oder den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, lieferbar sind.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Dr. H. J. O. Breitner

Soeben erschien:

Die Staublungenerkrankungen, Band 2

Bericht über die 2. Internationale Staublungentagung des Staatsinstituts für Staublungenforschung beim Hygienischen Institut der Universität Münster i. Westf. vom 2. – 4. Novenber 1953

Herausgegeben von

Prof. Dr. K.W. Jötten-Münster i.Westf., Dr.W. Klosterkötter-Münster i.Westf., Prof. Dr. G. Pfefferkorn-Münster i.Westf.

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 63)

XXXV, 424 Seiten mit 273 Abbildungen. 1954. Broschiert DM 40,—, Ganzleinen DM 43,—

Für den Kolloidwissenschaftler besonders wesentliche Arbeiten:

W. Klosterkötter-Münster: Die Wirkung verschiedener Kieselsäureformen im Tierexperiment – H. Krümmel-Münster: Die Wirkung der Kieselsäure am Kaninchenauge – E. Schiller-Homberg/Niederrhein: Filmvorführung: Phagozytose von Gewebestäuben in der Gewebekultur – L. Holzapfel-Berlin: Über die chemischen Reaktionsbedingungen von Quarzstaub im Organismus bei Silikosen – R. Jäger-Frankfurt/M.: Die Rolle der Ordnungszustände bei der Wechselwirkung zwischen Quarz und Organismus – L. Miller und W. Stöber-Göttingen: Zur physikalischen Chemie der Quarzoberfläche – E. V. Smith und J. A. Waddams-Wolverhampton: A new technique for measuring reactions et quartz and other surfaces – K. Thomas und H. Stegemann-Göttingen: Isolierung und Eigenschaften der Fremdstäube aus Lungen – H. Antweiler-Bochum: Einwirkung von Kieselsäure auf die Blutgefäße und die kontraktilen Elemente der Lunge – W. Lühning-Göttingen: Pharmakologische Wirkungen gelöster Kieselsäure mit niedrigem und hohem Polymerisationsgrad – H. Seifert-Münster: Mineralogisch-Physikalische Grundlagenforschung – G. Pfefferkorn-Münster: Elektronenoptische Kristallanalyse von Gewebe- und Lungenstauben – W. Walkenhorst-Bochum: Verfahren zur elektronenmikroskopischen Untersuchung von Gewebestauben und ihre Ergebnisse – W. Kikuth und H. W. Schlipköter-Düsseldorf: Elektronenmikroskopische und tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkung von Wiesbadener Kochbrunnen auf Quarz und Silikose – B. Pernis-Mailand: Über die Aminosäurezusammensetzung von Hyalinsubstanz der Silikoseknötchen – F. W. Brauß-Münster: Röntgenologische Untersuchung über Rußeinwirkung – L. Dautrebande-Brüssel, H. Beckmann und W. Walkenhorst-Bochum: Über Staubkoagulation mit Kochsalzaerosol – H. Cauer-Bochum-Hordel: Physikochemische Eigenschaften natürlicher und künstlicher Aerosole – N. Neymann-Bochum-Hordel: Nachweis des Eindringens elektrisch unipolar aufgeladenen Aerosols in das Lungengewebe bei Rauminhalation – H. Friebel-Bonn: Über Aerosolgeräte und broncholytische Therapie mit Arzneimitteln aus der Adrenalinreihe.

Weiter enthält der Band Beiträge von:

H. Gärtner-Homburg/Saar, W. DiBiasi-Bochum, G. Gerstel-Gelsenkirchen, W. Rotter-Homburg/Saar, E. Kirch-Würzburg, H. von Hayek-Wien, F. Portheine-Gelsenkirchen, E. J. King-London, Ch. Van Marwyck-Münster, J. R. Rüttner-Zürich, A. Policard und A. Collet-Verneuil, G. Nagelschmidt-Sheffield, O. Zorn-Bochum, E. C. Vigliani-Mailand, R. Völker-Göttingen und Bad Oeynhausen, G. Irmscher-Berlin, W. Parrisius- und K. im Brahm-Essen-Steele, K. Schulte-Essen, H. Klumb-Mainz, F. Bangert-Lübeck, T. H. Gast-Darmstadt, H. Beckmann-Bochum, P. Zeglio-Turin, K. Bisa-Grafschaft, R. Himstedt-Wiesbaden.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

ieser Auflage ist ein Prospekt des Verlags Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße, beigefügt. Wir bitten unsere Leser um Beachtung

Das Relaxationsverhalten der Materie

Vorträge und Diskussionen der 2. Marburger Diskussionstagung vom 2. bis 4. Oktober 1953

Sonderausgabe der Kolloid-Zeitschrift · Band 134
(Auch außerhalb des Abonnements lieferbar)

Herausgegeben von Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn

IV, 224 Seiten mit 122 Abbildungen. 1953. Preis: kart. DM 24,—

INHALT:

J. Meixner-Aachen: Die thermodynamische Theorie der Relaxationserscheinungen und ihr Zusammenhang mit der Nachwirkungstheorie – H. O. Kneser-Stuttgart: Mechanische Relaxation einfacher Systeme – L. C. van der Marel-Leiden: Paramagnetische Relaxation – R. Feldtkeller-Stuttgart: Ferromagnetische Relaxationsvorgänge – E. Jenckel-Aachen: Zur Verwendung von Modellen für das plastisch-elastische Verhalten – B. Gross-Rio de Janeiro: Relaxationsspektren – F. H. Müller-Marburg/Lahn: Allgemeine Probleme der spektralen Analyse – H. Krüger-Göttingen: Relaxationszeiten bei Kernresonanzmessungen – C. Brot, M. Magat und L. Reinisch-Paris: Sur la dispersion diélectrique dans le domaine décimétrique et centimétrique – F. Würstlin-Ludwigshafen: Dielektrische Dispersion an Hochmolekularen – K. Schmieder und K. Wolf-Ludwigshafen: Mechanische Relaxationserscheinungen an Hochpolymeren – A. J. Staverman-Delft: Mechanische Spektren, ihre Zerlegung und thermodynamische Deutung – J. Kubát-Stockholm: Zur statistischen Behandlung von Relaxationsprozessen – F. H. Müller-Marburg/Lahn: Platzwechsel und Relaxation sowie sämtliche Diskussionen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Staube, Gase, Dämpfe

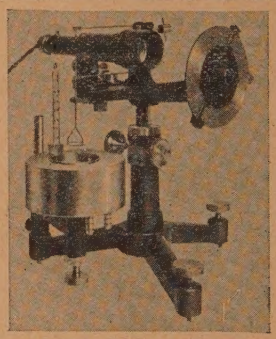
Herausgegeben von Dr. JOHANNES LOSKANT, Frankfurt a. M.
Dr. EDWART MAGER, Freiburg i. Br.

(Verhandlungen der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz, Band 2)

XII, 280 Seiten mit 62 Abbildungen. 1954. Kart. DM 25,—

Der vorliegende Band enthält alle auf der von der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz in Verbindung mit der Werksärztlichen Arbeitsgemeinschaft, der Arbeitsgemeinschaft der Sicherheitsingenieure, der Arbeitsgemeinschaft der Staatlichen Gewerbeärzte, der Bundesbahnärzte und des Vereins Deutscher Ingenieure veranstalteten Jahrestagung 1953 zu Bad Homburg v. d. H. gehaltenen medizinischen, naturwissenschaftlichen und technischen Referate und Diskussionen. Der Verhandlungsbericht stellt somit ein auf dem neuesten Stand von Forschung und Praxis aufbauendes Kompendium zum Problemkreis „Staube, Gase, Dämpfe" dar, das für Forschungsarbeit und Industrie in gleicher Weise unentbehrlich ist.

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39 a

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände: 16, 81, 82, 83, 85, 86, 88, 89, 91 — 95

Kolloid-Beihefte
Bände: 7, 51, 52, 53

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35